

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Luka Matić

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Ivica Garašić

Student:

Luka Matić

Zagreb, 2019.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Ivici Garašiću na ukazanom povjerenju i stručnom vođenju kroz izradu završnog rada.

Posebno se zahvaljujem asistentici Maji Jurici, mag. ing. mech. na velikom razumijevanju, strpljenju i pomoći u svim segmentima izrade ovog rada.

Također se zahvaljujem doc. dr. sc. Vinku Šimunoviću, dipl ing. na strpljenu i pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada.

Matić Luka



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **LUKA MATIĆ**

Mat. br.: **0035201775**

Naslov rada na
hrvatskom jeziku: **ZAVARLJIVOST TITANIJA**

Naslov rada na
engleskom jeziku: **WELDABILITY OF TITANIUM**

Opis zadatka:

U teorijskom dijelu rada potrebno je opisati karakteristike titanija s posebnim naglaskom na korozijsku postojanost. Dati pregled postupaka prikladnih za zavarivanje titanija uz detaljan opis problematike zavarivanja titanija. Pregledom literature navesti nekoliko primjera zavarenih proizvoda od titanija, tehnologije zavarivanja istih kao i primjenu u korozijski agresivnim sredinama.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je za zavarene spojeve od titanija provesti ispitivanja zavarljivosti s posebnim naglaskom na korozijsku postojanost. S obzirom na proučenu literaturu odlučiti kojim korozijskim ispitivanjima je potrebno podvrgnuti uzorke te navesti norme koje definiraju postupke ispitivanja. Analizom dobivenih rezultata ocijeniti korozijsku postojanost titanija.


U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

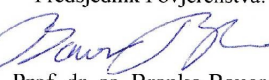
Zadatak zadan:
29. studenog 2018.

Rok predaje rada:
1. rok: 22. veljače 2019.
2. rok (izvanredni): 28. lipnja 2019.
3. rok: 20. rujna 2019.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 25.2. - 1.3. 2019.
2. rok (izvanredni): 2.7. 2019.
3. rok: 23.9. - 27.9. 2019.

Zadatak zadao:


Prof. dr. sc. Ivica Garašić

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

SADRŽAJ.....	I
POPIS SLIKA.....	II
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS KRATICA.....	V
POPIS OZNAKA.....	VI
SAŽETAK.....	VII
SUMMARY.....	VIII
1. UVOD.....	1
2. TITANIJ I NJEGOVE LEGURE.....	2
3. ZAVARLJIVOST TITANIJA I NJEGOVIH LEGURA.....	15
4. TIG ZAVARIVANJE.....	32
5. KOROZIJSKA POSTOJANOST.....	35
6. EKSPERIMENTALNI DIO.....	44
7. ZAKLJUČAK.....	61
LITERATURA.....	62
PRILOZI.....	64

POPIS SLIKA

Slika 1. Vlačna čvrstoća pri povišenim temperaturama za odabrane Ti-legure [2, 3].....	4
Slika 2. Statička izdržljivost nakon 150 sati opterećenja za odabrane Ti-legure [2, 3].....	5
Slika 3. Prikaz alotropskih modifikacija titanija. (a) Heksagonska rešetka (HCP). (b) Kubična volumno centrirana rešetka (BCC)[5].....	6
Slika 4. Neke legure i njihove faze [1].....	7
Slika 5. Tipične mikrostrukture od alfa, alfa+beta i beta titanijskih legura. (a) Alfa u nelegiranom titaniju nakon 1h pri 699 °C. (b) Alfa+beta. (c) Igličasta zrna alfa+beta u Ti-6Al-4V leguri. (d) Beta u Ti-13V-11Cr-3Al leguri [1].....	8
Slika 6. Beta zrna u točkastom zavarivanju alfa-beta legure Ti-6Al-4V. (a)10x. (b) 240x [1].	18
Slika 7. Makrografski prikaz stupičastih beta zrna u zavaru laserskom zrakom Ti-6Al-4V legure. 13x [1].....	19
Slika 8. Makrografski prikaz veličine grubih beta zrna u zavaru elektronskog snopa Ti-6Al-4V legure [1].....	20
Slika 9. Makrografski prikaz višesmjernih morfologija beta zrna u GTAW zavaru Ti-6Al-4V legure. 30x [1].....	20
Slika 10. Mikrostruktura zavarenog spoja izvedenog TIG postupkom zavarivanja nakon toplinske obrade. (a) Dozrijevano pri 482 °C na 24h, 275x. (b) Isto kao (a), 690x uvećano. (c) Dozrijevano na 593 °C na 8h, 275x. (d) Isto kao (c), 690x uvećano [1].....	22
Slika 11. Izvođenje postupka zavarivanja u komori za zavarivanje [12].....	25
Slika 12. Shematski prikaz nastajanja mikropora između beta-titanskih dendrita tijekom solidifikacije zavara [2, 15].....	29
Slika 13. Greda podvozja zrakoplova IL76 napravljena od Ti-2.5Al-5V-5Mo-1.3Cr-1Fe legure [9].....	30
Slika 14. Nos podvozja zrakoplova IL76 [9].....	30
Slika 15. Zavaren cjevovod zrakoplova od Ti-3Al-1.5Mn legure titanija [9].....	30
Slika 16. Različite vrste umjetnih kukova od legure titanija [17].....	31
Slika 17. TIG postupak zavarivanja [20].....	32
Slika 18. Pourbaix-ov dijagram za titanij-voda sustav pri 25 °C [22].....	36
Slika 19. Shematski prikaz mehanizma korozije u procijepu za titanij u klorovodičnoj otopini [22].....	39
Slika 20. Korozija u procijepu nelegiranog titanija u procijepu između podložne pločice i metala nakon izlaganja u vrućoj kloridnoj kupki. (a) Prije čišćenja. (b) Poslije čišćenja [22].....	39
Slika 21. Rupičasta korozija uzrokovana nečistoćama željeza na površini nelegiranog titanija u vrućim rasolima [21].....	40
Slika 22. Rupičasta korozija u obliku malih jamica po površini cijevi [24].....	41
Slika 23. Prikaz uzoraka za ispitivanje. Na slici lijevo je uzorak B2, a na slici desno A2.....	44
Slika 24. Fronius MagicWave 2200 Job G/F korišten u eksperimentu [2].....	45
Slika 25. „BUGO Systems“ sustav za mehanizaciju postupka zavarivanja [2].....	45
Slika 26. Komora za zavarivanje [2].....	46
Slika 27. XRF Olympus [25].....	48
Slika 28. Ispitivanje uzoraka u 5% otopini NaCl.....	49
Slika 29. Uzorci nakon ispitivanja u ključajućoj otopini natrijeva klorida.....	50

Slika 30. Izgled površine ZUT-a na lijevoj strani uzorka A2. (a) Prije ispitivanja. (b) Poslije ispitivanja.....	51
Slika 31. Izgled navara uzorka A2. (a) Prije ispitivanja. (b) Poslije ispitivanja.....	52
Slika 32. Izgled površine ZUT-a na desnoj strani uzorka A2. (a) Prije ispitivanja. (b) Poslije ispitivanja.....	53
Slika 33. Izgled površine ZUT-a na desnoj strani uzorka A2. (a) Prije ispitivanja. (b) Poslije ispitivanja.....	54
Slika 34. Korozijska oštećenja na suprotnoj površini od navara uzorka A2.....	55
Slika 35. Izgled površine ZUT-a na sredini uzorka B2. (a) Prije ispitivanja. (b) Poslije ispitivanja.....	56
Slika 36. Izgled površine ZUT-a na sredini uzorka B2. (a) Prije ispitivanja. (b) Poslije ispitivanja.....	57
Slika 37. Izgled navara na početku uzorka B2. (a) Prije ispitivanja. (b) Poslije ispitivanja.....	58
Slika 38. Izgled navara na sredini uzorka B2. (a) Prije ispitivanja. (b) Poslije ispitivanja.....	59
Slika 39. Korozijska oštećenja na suprotnoj površini od navara uzorka B2.....	60

POPIS TABLICA

Tablica 1. Fizikalna i mehanička svojstva titanija [4].....	5
Tablica 2. Sastav i mehanička svojstva nekoliko komercijalnih razreda čistog titanija [2, 6]....	9
Tablica 3. Sastav i svojstva nekih α i približno- α legura titanija [2, 7].....	11
Tablica 4. Sastav i svojstva nekih $\alpha+\beta$ legura titanija [2,7].....	13
Tablica 5. Sastav i svojstva nekih β - legura titanija [2, 7].....	14
Tablica 6. Parametri žarenja i popuštanja za neke titanijske legure [10].....	23
Tablica 7. Primjer parametara zavarivanja za TIG zavarivanje titanija [2, 13].....	26
Tablica 8. Interpretacija indikacije ovisno o popravljenosti boji titanija nakon obavljenog postupka zavarivanja [2, 14].....	27
Tablica 9: Promijenivi i konstantni parametri prilikom provedenog navarivanja [2]:.....	47
Tablica 10: Kemijski sastav materijala uzoraka.....	48
Tablica 11: Težine uzoraka prije ispitivanja.....	49
Tablica 12: Težine uzoraka nakon ispitivanja.....	50

POPIS KRATICA

Kratika	Opis
α	alfa
ASTM	American Society for Testing and Materials
β	beta
BCC	Body Centered Cubic
CP	Commercially Pure
DC	Direct Current
ELI	Extra Low Interstitials
GMAW	Gas Metal Arc Welding
GTAW	Gas Tungsten Arc Welding
H ₂ SO ₄	Sumporna Kiselina
HCL	Klorovodična Kiselina
HCP	Hexagonal Close Packed
HRN	Hrvatska Norma
ISO	International Organization for Standardization
MAG	Metal Active Gas
MIG	Metal Inert Gas
NaOH	Natrijev Hidroksid
PM	Powder metallurgy
SCC	Stress corrosion cracking
SSRT	Slow strain rate testing
TIG	Tungsten Inert Gas
WIG	Wolfram Inert Gas
XRF	X-ray Fluorescence
ZUT	Zona utjecaja topline

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
A	%	Istezljivost
I	A	Jakost struje
λ	$\text{Wm}^{-1}/\text{K}^{-1}$	Koeficijent toplinske vodljivosti
ρ	kg/m^3	Gustoća
m	kg	Masa
Re	N/mm^2	Granica razvlačenja
Rm	N/mm^2	Vlačna čvrstoća
U	V	Napon
v_z	cm/min	Brzina zavarivanja

SAŽETAK

Cilj ovog završnog rada je odrediti utjecaj zavarenog spoja na korozijsku postojanost titanija. U teorijskom dijelu rada iznesene su karakteristike titanija i njegovih legura kao i karakteristike zavarljivosti pojedinih faza legura. Opisan je ukratko TIG postupak kojim su izrađeni navari i korozijska postojanost titanija i titanijevih legura.

U eksperimentalnom dijelu rada u Laboratoriju za zavarivanje izrađeni navari mehaniziranim TIG postupkom na uzorcima titanija pri čemu su korištene dvije mješavine zaštitnog plina. Nakon izvedenog navarivanja u Laboratoriju za zaštitu materijala uzorci su ispitivani u vrućoj 5% NaCl otopini. Temeljem dobivenih rezultata utvrđena je korozijska postojanost zavara titanijevih uzoraka.

Ključne riječi: Titanij, korozijska postojanost, zavarljivost

SUMMARY

The aim of this thesis is to determine the influence of welded joint on the corrosion resistance of titanium. The theoretical part of the paper presents the characteristics of titanium and its alloys and also weldability of certain alloy phases. A brief description of the TIG procedure, which was used to produce weld, and corrosion resistance of titanium and titanium alloys.

In the experimental part, the welds were made using a mechanized TIG process on titanium samples with two gas mixtures. After welding, the samples were tested in a hot 5% NaCl solution. Based on the obtained results, the corrosion resistance of titanium samples was determined.

Key words: Titanium, corrosion resistance, weldability

1. UVOD

Titanij je otkriven 1790., ali nije postojao u čistom obliku sve do ranih 1900-ih. Štoviše, metal se nije široko upotrebljavao sve do druge polovice dvadesetog stoljeća. Zadnjih 50 godina sve je veća primjena titanija u konstrukcijske svrhe. Veći dio ove primjene dolazi u vojnim primjenama u zrakoplovima poput aviona SR71 ili plinskih turbina. U novijoj upotrebi nalaze se stavke kao što su golf klubovi i bicikli. Titanij je našao svoju ulogu u mnogim industrijama, zahvaljujući svojoj jedinstvenoj gustoći, korozijskoj postojanosti i prednostima relativne čvrstoće u odnosu na konkurentne materijale kao što su aluminiј, čelik i superlegure [1].

Glavna podjela titanijevih legura vrši se prema mikrostrukturnom stanju, pa tako ovisno o udjelu unutar mikrostrukture razlikuju se različiti tipovi legure. Svaki od tipova legura i njihova svojstva bit će opisani u radu. Upravo ovisno o mikrostrukturnom stanju, svojstva titanijevih legura mogu značajno varirati [2, 3].

Osim utjecaja na mehanička svojstva mikrostruktura utječe i na zavarljivost. Određene mikrostrukture prilikom zagrijavanja prelaze temperature prekrystalizacije čime su im narušena mehanička svojstva u odnosu na osnovni materijal. Različitim postupcima toplinske obrade moguće je ujednačiti svojstva materijala međutim to poskupljuje proces proizvodnje pa je ponekad ispravnim izborom materijala bolje izbjeći ovakve scenarije. Legure titanija mogu se spajati pomoću nekoliko različitih postupaka uključujući TIG, MIG, elektrootporno zavarivanje, zavarivanje elektronskim mlazom, zavarivanje laserom i drugi [2, 3].

2. TITANIJ I NJEGOVE LEGURE

3. Općenito

Titanij je element niske gustoće (otprilike 60% gustoće čelika) koji se može znatno ojačati legiranjem i procesima deformacije. Titan je nemagnetičan i ima dobra svojstva prijenosa topline. Koeficijent toplinskog širenja je nešto niži od koeficijenta čelika i manje od polovice aluminija. Titan i njegove legure imaju točke taljenja veće od onih kod čelika, ali maksimalne korisne temperature za primjene u konstrukciji općenito se kreću od 427 °C do područja od približno 538 °C do 595 °C, ovisno o sastavu. Legure titanijskog aluminija (TiAl) omogućavaju primjenu na temperaturama do 760 °C [1].

Titanij i legure titanija proizvode se u raznim oblicima. Titan može biti kovan, lijevan ili izrađen tehnologijom metalurgije praha (*Powder Metallurgy* – PM). Može se spojiti pomoću zavarivanja taljenjem, lemljenjem, lijepljenjem, difuzijskog vezivanjem ili spojnih elementima [1].

Titanij ima sposobnost pasiviranja i time pokazuje visok stupanj imunosti protiv napada većine mineralnih kiselina i klorida. Čisti titan je netoksičan; komercijalno čisti titan i neke legure titanija su uglavnom biološki kompatibilne s ljudskim tkivima i kostima [1].

Izvrсна otpornost na koroziju i biokompatibilnost u kombinaciji s dobrom čvrstoćom čine titan i njegove legure korisnim u kemijskim i petrokemijskim primjenama, morskim okolinama i primjenama biomaterijala. Kombinacija visoke čvrstoće, krutosti, dobre žilavosti, niske gustoće i dobre otpornosti na koroziju koju pružaju različite legure titanija pri vrlo niskim i povišenim temperaturama omogućuje uštedu mase u zrakoplovnim strukturama i drugim aplikacijama visokih performansi [1].

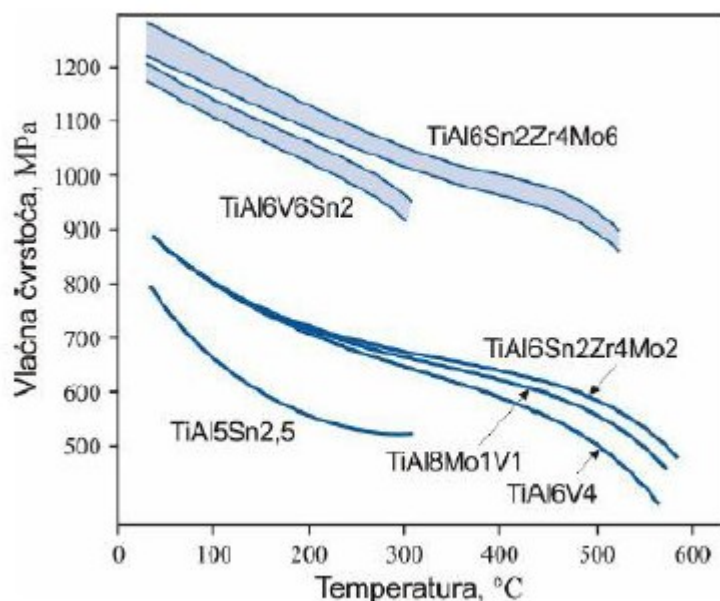
4. Odabir legure titanija

Titanij i njegove legure koriste se prvenstveno u dva područja primjene gdje jedinstvene karakteristike ovih metala opravdavaju njihov odabir: proizvodi visoke korozijske postojanosti i proizvodi visoke čvrstoće. Za ta dva različita područja kriteriji odabira se

značajno razlikuju. Primjena u području izrade proizvoda s jako dobrom korozivskom postojanošću obično koriste "nelegirani" titanij manje čvrstoće za proizvodnju spremnika, izmjenjivača topline ili reaktorskih posuda za postrojenja za kemijsku obradu, desalinizaciju ili proizvodnju energije. Nasuprot tome, primjena u izradi proizvoda kao što su plinske turbine, zrakoplovne strukture, oprema za bušenje i podmornice, ili čak i aplikacije kao što su biomedicinski implantati, okviri za bicikle i slično, tipično koriste titanijeve legure veće čvrstoće. Međutim, ova je uporaba na vrlo selektivan način ovisna o čimbenicima kao što su toplinska okolina, parametri opterećenja, korozivsko okruženje, raspoloživi oblici proizvoda, karakteristike izrade, te zahtjevi za inspekciju i / ili pouzdanost [1].

Razlozi primjene titanija su [2, 3]:

- Visoka čvrstoća; Vrijednosti vlačne čvrstoće kao i granice razvlačenja su vrlo visoke osobito kod toplinski obradivih precipitacijski očvrnutih legura.
- Relativno niska gustoća; S gustoćom od oko 4500 kg/m^3 titanijeve legure dvostruko su lakše od čelika i niklovih superlegura što im daje odličan omjer čvrstoće i gustoće.
- Visoka specifična čvrstoća; Visoka čvrstoća u odnosu na masu omogućuje titanijevim legurama da supstituiraju čelik u mnogim primjenama gdje je odlučujuća čvrstoća i dobra lomna žilavost. Visoku specifičnu čvrstoću zadržavaju u širokom području temperatura od $-200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+550 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Visoka dinamička izdržljivost; Ti-legure imaju mnogo bolju dinamičku izdržljivost od Al-legura.
- Toplinska stabilnost; Legure titanija postoje su do temperatura $+315 \text{ }^{\circ}\text{C}$ odnosno $+600 \text{ }^{\circ}\text{C}$, ovisno o tipu legure, prikazano na slici 1.

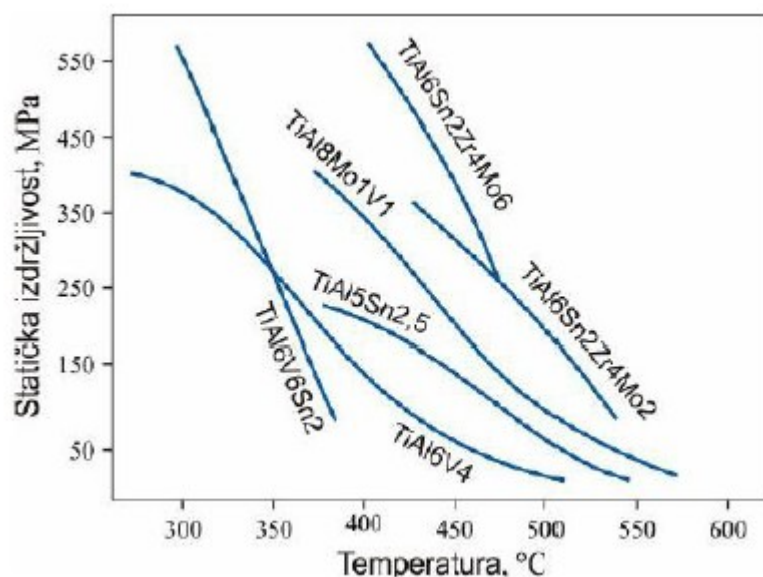


Slika 1. Vlačna čvrstoća pri povišenim temperaturama za odabrane Ti-legure [2, 3]

- Korozijska postojanost; Korozijska otpornost titanijevih materijala znatno je bolja od aluminijevih legura i čelika. Titanijeve legure su visoko postojane u različitim agresivnim medijima kao što su kloridne otopine, morska voda i kiseline. Razlog tome je vrlo stabilna i postojana, čvrsto prionjiva oksidna prevlaka koja nastaje na površini metala u oksidirajućoj okolini.

- Odlična biokompatibilnost; Ti i njegove legure otporne su na djelovanje tjelesnih tekućina što im daje značajnu prednost u primjeni u medicini.

- Dobra otpornost na puzanje; Određene legure titanija (α legure) posjeduju znatnu otpornost na puzanje. Statička izdržljivost nekih Ti-legura prikazana je na slici 2.



Slika 2. Statička izdržljivost nakon 150 sati opterećenja za odabrane Ti-legure [2, 3]

U tablici 1 prikazana su fizikalna i mehanička svojstva titanija.

Tablica 1. Fizikalna i mehanička svojstva titanija [4].

Gustoća [kg/m ³]	4500
Talište [°C]	1670
Modul elastičnosti [N/mm ²]	110 000
Toplinska rastezljivost [10 ⁻⁶ /K]	9
Vlačna čvrstoća* [N/mm ²]	250-700
Istezljivost* [%]	>10

*ovisno o stanju obrade i udjelu nečistoća

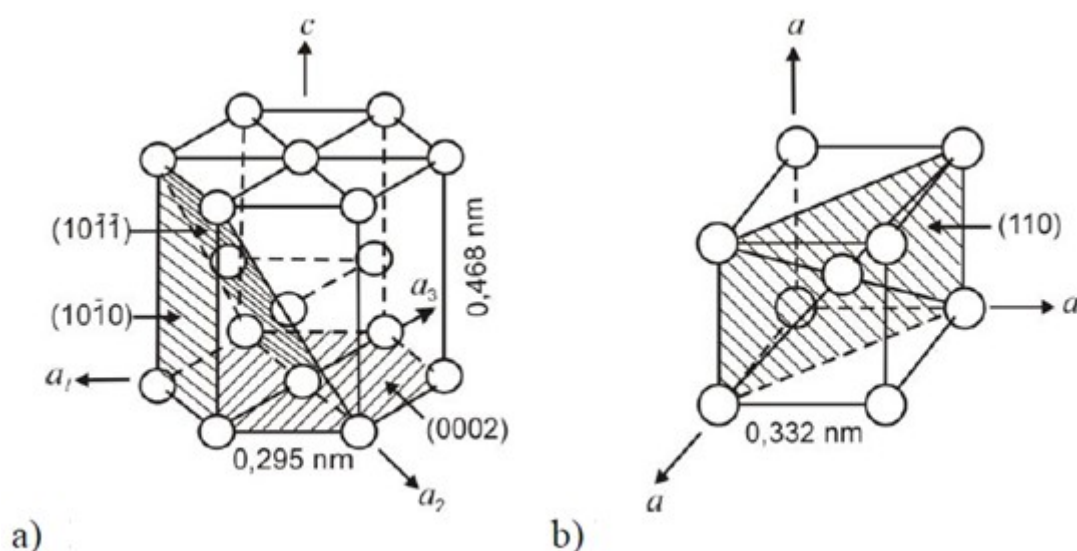
Osim spomenutih svojstava bitno je spomenuti i koeficijent toplinske vodljivosti $\lambda=16,75 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Njegov koeficijent toplinske rastezljivosti niži je od onog za čelik i duplo manji od aluminijevog što osigurava visoku dimenzijsku postojanost dijelova od titanija. Dijelovi od titanija pokazuju i veću krutost od aluminijevih, a manju od čeličnih [2, 3].

Sposobnost hladnog oblikovanja je ograničena i ako se zahtijevaju veći stupnjevi deformacije potrebna su česta međuzarenja. Pri višim temperaturama oblikovljivost je bolja ali se pri tom ne smije prijeći 950 °C zbog velikog afiniteta titanija prema kisiku, vodik, dušiku i ugljiku. Pri toplinskoj obradi ili tijekom deformiranja na zraku površina se prekriva

oksidnom prevlakom koju je potrebno naknadno mehanički ukloniti. Zato se sitni dijelovi toplinski obrađuju u vakuumu ili zaštitnoj atmosferi inertnog plina. Titanij je teško obradljiv odvajanjem čestica jer je vrlo žilav pa se lijepi a postoji opasnost od zapaljenja strugotine. Sve vrste titanijevih legura dobro su zavarljive u zaštitnoj atmosferi ili u vakuumu [2, 3].

5. Kristalna struktura i tipovi legura

Titanij pokazuje transformaciju alotropske faze pri 882 ° C, mijenjajući se od kubične kristalne strukture (β faze) pri višim temperaturama do heksagonske kristalne strukture (α faze) pri nižim temperaturama. Na točnu temperaturu transformacije snažno utječu intersticijski i supstitucijski elementi te stoga ovisi o čistoći metala [5].



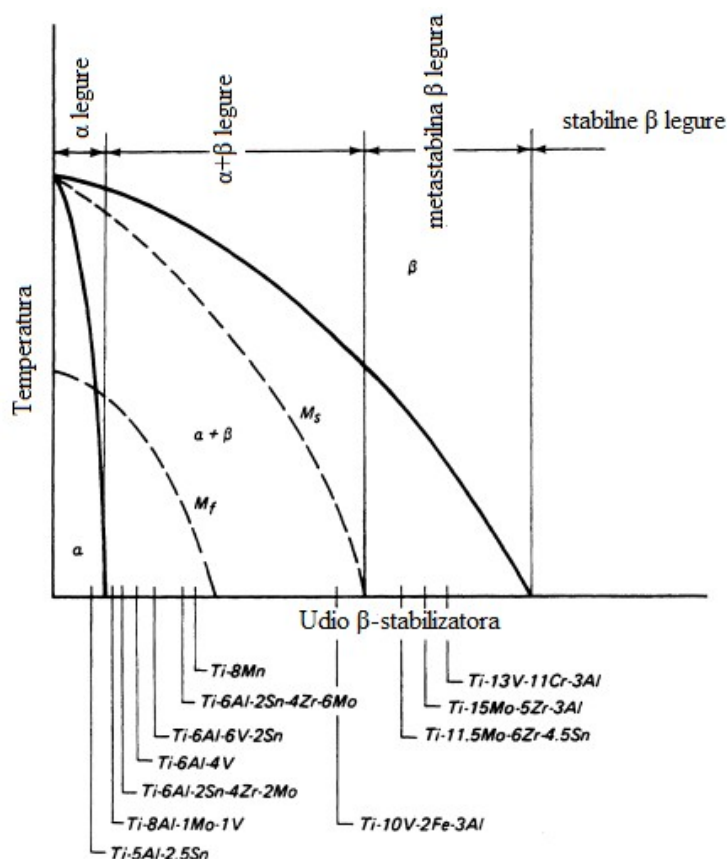
Slika 3. Prikaz alotropskih modifikacija titanija. (a) Heksagonska rešetka (HCP). (b) Kubična volumno centrirana rešetka (BCC)[5]

Uobičajeno je da se legure razdvoje u četiri kategorije, koje se odnose na prisutne faze. Kategorije legura obično se nazivaju:

- α (alfa)
- Približno-alfa
- $\alpha+\beta$ (alfa plus beta)
- β (beta)

Ponekad se razmatra i kategorija približno-beta. Ove kategorije označavaju opći tip mikrostrukture nakon obrade. (Mikrostruktura se odnosi na faze i strukturu zrna prisutnih u

metalnoj komponenti.) Navedene kategorije opisuju podrijetlo mikrostrukture u odnosu na osnovnu kristalnu strukturu koju preferira sastav legure. Tako legura sa samo prisutnom alfa fazom postaje alfa legura. Kristalna struktura i struktura zrna (tj. Mikrostruktura) nisu sinonimi. Oba moraju biti specificirana kako bi se u potpunosti identificirala legura i njezina očekivana mehanička, fizička i korozijska ponašanja. Važno je imati na umu da, iako oblik i veličina zrna utječu na ponašanje, promjene kristalne strukture (od alfa do beta i natrag) koje se javljaju tijekom obrade igraju veliku ulogu u definiranju svojstava titanija. Slika 4 prikazuje kompozicije nekih legura gdje x-os predstavlja udio beta-stabilizatora [1].



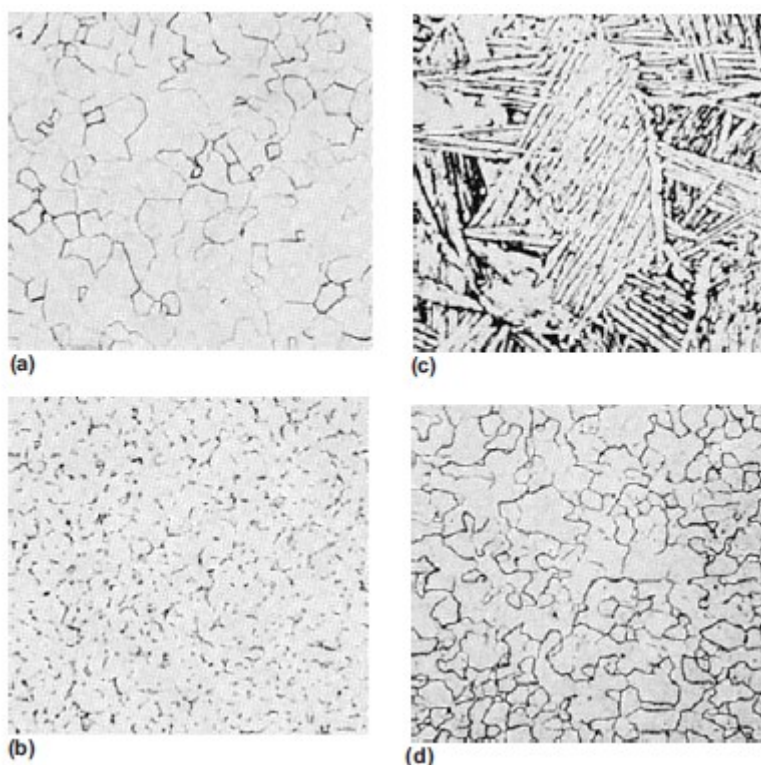
Slika 4. Neke legure i njihove faze [1]

Ponašanje kristalnih rešetki.

Alfa legura (tako opisana zato što njegova kemija favorizira alfa fazu) normalno ne formira beta fazu pri zagrijavanju. Približno-alfa (ponekad nazvana "superalfa") legura tvori samo ograničenu beta fazu pri zagrijavanju, pa može izgledati mikrostrukturno slično alfa leguri kada se gleda na nižim temperaturama. Alfa-beta legura je ona za koju sastav dopušta potpunu transformaciju u beta pri zagrijavanju, ali se transformira natrag u alfa plus zadržanu β ili transformiranu beta pri nižim temperaturama. Sastav približno-beta ili beta legure je

onaj koji nastoji zadržati, na neodređeno vrijeme na nižim temperaturama, beta fazu koja se formira pri visokim temperaturama. Međutim, beta koja nastaje pri početnom hlađenju do sobne temperature je metastabilna. Ovisno o kemiji, može izazvati precipitaciju sekundarne faze tijekom toplinske obrade [1].

Mikrostrukture pokazuju varijacije u morfološkom razvoju alfa faze i beta faze, koje ovise o kemiji legure, prethodnom radu, temperaturi iz koje se hladi i brzini hlađenja. Tipične titanijske mikrostrukture prikazane su na slici 5. Te slike predstavljaju strukturu, ali nisu sveobuhvatne jer stvarna mikrostruktura ovisi o sastavu i procesima obrade [1].



Slika 5. Tipične mikrostrukture od alfa, alfa+beta i beta titanijskih legura. (a) Alfa u nelegiranom titaniju nakon 1h pri 699 °C. (b) Alfa+beta. (c) Igličasta zrna alfa+beta u Ti-6Al-4V leguri. (d) Beta u Ti-13V-11Cr-3Al leguri [1].

6. Podjela/klasifikacija titanija

Iako su opisane četiri kategorije ili klase titanija, u poslovnoj praksi ponekad se koristi malo drugačija klasifikacija ili grupiranje. Na primjer uobičajeno je grupirati titanijske materijale prema [1]:

- Nelegirani (tehnički) titanij
- Alfa i približno-alfa legure
- Alfa-beta legure
- Metastabilna beta legura

7. Nelegirani (tehnički) titanij

Općenito poznat kao komercijalno čist (CP) titan je najslabija, ali najotpornija na koroziju verzija metala. Intersticijalni elementi kisika i dušika znatno očvršćuju "čisti" titan. CP titan iskorištava intersticijalno očvršćivanje kisika i malih dodataka drugih elemenata (npr. željeza i paladija) kako bi se proizvele različiti razredi metala koji odgovaraju različitim primjenama kao što su prikazani u tablici 2. Razredi veće čistoće (niži intersticijalni sadržaj) su niže čvrstoće i tvrdoće, a imaju nižu temperaturu transformacije od onih viših u intersticijalnom sadržaju [1].

Tablica 2. Sastav i mehanička svojstva nekoliko komercijalnih razreda čistog titanija [2, 6]

Oznaka	Re [MPa]	Rm [MPa]	Maks. sadržaj nečistoća [%]					Sadržaj legiranih elemenata [%]				
			N	C	H	Fe	O	Al	Sn	Zr	Mo	Ostali
ASTM razred 1	170	240	0,03	0,08	0,015	0,2	0,18	-	-	-	-	-
ASTM razred 2	280	340	0,03	0,08	0,015	0,3	0,25	-	-	-	-	-
ASTM razred 3	380	450	0,05	0,08	0,015	0,3	0,35	-	-	-	-	-
ASTM razred 4	480	550	0,05	0,08	0,015	0,5	0,4	-	-	-	-	-
ASTM razred 7	280	340	0,03	0,08	0,015	0,3	0,25	-	-	-	-	-
ASTM razred 11	170	240	0,03	0,08	0,015	0,2	0,18	-	-	-	-	-

Tehnički titanij je otporan na mnoge kiseline i lužine. Najčešće koristi u primjenama koje zahtijevaju visoku otpornost na koroziju te oblikovljivost, osobito ako se radi o primjeni kada čvrstoća materijala nije presudna. Visoka topljivost intersticijskih elemenata kisika i dušika specifične su za titanij u usporedbi s drugim metalima ali ta specifičnost stvara i poteškoće zbog oksidacije kod zagrijavanja. Dolazi i do otvrdnuća površine koje je posljedica difuzije

kisika i dušika u površinske slojeve. Pri tome se formira površinski otvrdnuti α -sloj koji se mora ukloniti nekim od mehaničkih postupaka iz razloga što smanjuje dinamičku izdržljivost i duktilnost. [2, 3]

Legiranjem se tvore intersticijski i supstitucijski kristali mješanci, a deformirana kristalna rešetka rezultira povećanom čvrstoćom. Dodatkom legiranih elemenata mijenjaju se udjeli α i β faze kao i temperatura α/β prekrystalizacije. Elementi koji povišu temperaturu α/β prekrystalizacije stabiliziranjem α faze nazivaju se α -stabilizatorima i uključuju ugljik, kisik, dušik, aluminij i kositar. Elementi koji snižavaju temperaturu prekrystalizacije i time stabiliziraju β fazu pri nižim temperaturama poznati su kao β -stabilizatori. [2,3]

Beta stabilizatori se dijele na β izomorfne elemente (molibden, vanadij, niobij i tantal) koji imaju visoku topivost u titaniju i β eutektoidne elemente (mangan, krom, silicij, željezo, kobalt, nikal i bakar) ograničene topljivosti koji formiraju intermetalne spojeve. Kositar i cirkonij se smatraju neutralnim elementima jer oni nemaju utjecaja na temperaturu prekrystalizacije ali s obzirom na to da pridonose čvrstoći, česti su legirni dodaci. [2,3]

8. Alfa i približno-alfa (superalfa) legure

Alfa legure su legure s relativno velikim količinama alfa stabilizatora i niskih količina beta stabilizatora. Takve su legure općenito otpornije na puzanje pri visokoj temperaturi od alfa-beta ili beta-legura. Alfa-legure koje sadrže aluminij, kositar i / ili cirkonij preferiraju se za visokotemperaturne i kriogene primjene. Međutim, duktilnost i žilavost legura bogatih alfa fazom su kompromitirane pri kriogenim temperaturama osim ako se intersticijski sadržaj reducira. Titanijeve legure s reduciranom intersticijskom razinom označene su kao "iznimno niski intersticijski" (ELI) [1].

Zbog ograničene fazne transformacije u uvjetima normalne toplinske obrade (struktura ostaje alfa ili približno cijela alfa), alfa-legure se obično ne mogu ojačati toplinskom obradom. Približno-alfa legure ili superalfa legure nastaju uvođenjem neke količine beta stabilizirajućih elemenata u alfa-legiranu kemiju. Legure superalfe su donekle toplinski obradive [1].

Promjene strukture zrna u alfa i superalfa legurama se postižu indukcijom rekristalizacije hladnim oblikovanjem i žarenjem. Zaostala naprezanja inducirana hladnom

obradom alfa i superalfa legura oslobađaju se popuštanjem ili rekristalizacijskim žarenjem [1].

Ti-8Al-1Mo-1V i Ti-6Al-2Nb-1Ta-0.8Mo su primjeri alfa legura koji sadrže male količine beta stabilizatora. Ove legure su klasificirane kao približno-alfa ili superalfa legure. Iako legure posjeduju beta fazu nakon zagrijavanja i hlađenja uglavnom se sastoje od alfa faze, te se ponašaju kao konvencionalne alfa legure. Budući da alfa faza ima veću otpornost na puzanje, superalfa legure imaju izvarednu otpornost na puzanje. I budući da se za postizanje superalfa legura često koristi aluminij, te legure imaju veću tendenciju proizvodnje alfa-2 faze koja je uključena u napetosnu koroziju titanskih legura. U superalfa legurama ograničena je otpornost na koroziju i mora se voditi računa o uporabi takvih materijala [1].

Jedan od prednosti alfa legura je njihova dobra zavarljivost, koja proizlazi iz činjenice da su alfa legure općenito neosjetljive na toplinsku obradu. Međutim alfa legure obično imaju slabiju kovljivost i uži raspon temperatura kovanja od alfa-beta i beta legura [1].

Sastav i svojstva nekih od legura iz ove skupine prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Sastav i svojstva nekih α i približno- α legura titanija [2, 7]

Vrsta legure	Re [MPa]	Rm [MPa]	Maks. sadržaj nečistoća [%]					Sadržaj legiranih elemenata [%]				
			N	C	H	Fe	O	Al	Sn	Zr	M o	Ostali
TiAl5Sn2,5	760	790	0,05	0,08	0,020	0,5	0,2	5	2,5	-	-	-
TiAl5Sn2,5 ELI	620	690	0,07	0,08	0,0125	0,25	0,12	5	2,5	-	-	-
TiAl8Mo1V1	830	900	0,05	0,08	0,015	0,3	0,12	8	-	-	1	1 V
TiAl6Sn2Zr4Mo2	830	900	0,05	0,05	0,0125	0,25	0,15	6	2	4	2	0,08 Si
TiAl6Nb2Ta1 Mo0,8	690	790	0,02	0,03	0,0125	0,12	0,1	6	-	-	1	2 Nb 1 Ta
TiAl2,25Sn11Zr5 Mo1	900	1000	0,04	0,04	0,008	0,12	0,17	2,25	11	5	1	0,2 Si
TiAl5,8Sn4Zr3,5Nb 0,7Mo0,5Si0,35	910	1030	0,03	0,08	0,006	0,05	0,15	5,8	4	3,5	0,5	0,7 Nb. 0,35 Si

9. Alfa + beta legure

Alfa+beta legure sadrže jedan ili više alfa stabilizatora (npr. aluminij) i jedan ili više beta stabilizatora (npr. vanadij i molibden) u većim količinama nego približno-alfa legurama. Pomicanjem sastava legure s fazne granice alfa, ove legure stvaraju značajnu beta fazu kada se zagrijevaju. Kada je prisutno dovoljno beta stabilizatora relativno je lako proći temperaturu α/β prekrystalizacije (najniža temperatura gdje postoji 100% beta faza) zagrijavanjem i dobiti leguru beta faze prije naknadnog hlađenja. Alfa-beta legure mogu zadržati značajnu količinu ne transformirane beta faze nakon rastopnog žarenja i hlađenja. Pretvorba alfa faze niske temperature u beta fazu visoke temperature, koja se odvija zagrijavanjem alfa-beta legura, završena je ako temperatura zagrijavanja ide iznad temperaturu α/β prekrystalizacije. Stvaranje male količine beta faze ili cjelokupne strukture of beta faze dopušta ojačavanje alfa-beta legura toplinskom obradom i starenjem [1].

Udio beta faze koji će se transformirati pri fiksnoj temperaturi ovisi o količina beta stabilizatora prisutnih u uvjetima obrade. Specifična količina beta faze dostupne za transformaciju s fiksne temperature ovisi o količini prisutnih beta stabilizatora i uvjetima obrade. Širok raspon mikrostruktura može se generirati u alfa-beta legurama podešavanjem termomehaničkih procesnih parametara. Treba napomenuti da se beta formirana pri visokim temperaturama i transformirana u alfa ili martenzitne varijante kada se hladi, često naziva transformirana beta. Iako je ovo dobra generalizacija mikrostrukturnih promjena koje se događaju, ona ne opravdava stvarnu mikrostrukturu alfa-beta sustava [1].

Alfa+beta legure sadrže 4-16 % beta-stabilizatora. Pri sobnoj temperaturi njihova mikrostruktura tipično sadrži 10-20 % beta-faze. Moguć je i udio do 50 % beta-faze. Čvrstoća ove grupe titanijevih legura ovisi o udjelima alfa i beta-faza i o legirnim elementima otopljenim u njima kao i efektima toplinske obrade koja se temelji na metastabilnosti, tj. raspadu metastabilne β -faze. [2,8]

U tablici 4 su navedene neke $\alpha+\beta$ legure s pripadajućim svojstvima.

Tablica 4. Sastav i svojstva nekih $\alpha+\beta$ legura titanija [2,7]

Vrsta legure	Re [MPa]	Rm [MPa]	Maks. sadržaj nečistoća [%]					Sadržaj legiranih elemenata [%]				
			N	C	H	Fe	O	Al	Sn	Zr	Mo	Ostali
TiAl6V4	830	900	0,05	0,1	0,0125	0,3	0,2	6	-	-	-	4V
TiAl6V4 ELI	760	830	0,05	0,08	0,0125	0,025	0,13	6	2,5	-	-	4V
TiAl6V6Sn2	970	1030	0,04	0,05	0,015	0,1	0,2	3	2	-	-	0,75Cu 6V
TiAl6Sn2Zr4 Mo6	1100	1170	0,4	0,4	0,0125	0,25	0,15	6	2	4	6	-
TiAl5Sn2Zr2 Mo4Cr4	1055	1125	0,04	0,05	0,0125	0,3	0,13	5	2	2	4	4Cr
TiAl6Sn2Zr2 Mo2Cr2	965	1035	0,03	0,05	0,0125	0,25	0,14	5,7	2	2	2	2Cr 0,25Si
TiAl3V2,5	520	620	0,015	0,05	0,015	0,3	0,12	3	-	-	-	2,5V
TiAl4Mo4Sn2 Si0,5	960	1100	0,04	0,2	0,0125	0,2	0,14	4	2	-	4	0,5 Si

10. Beta faza

Beta legure sadrže elemente poput vanadija, niobija i molibdena koji snižavaju temperaturu α/β prekrystalizacije i tako potiču razvoj prostorno centrirane kubične (BCC) rešetke β -faze. Beta legure osjetljivije su na toplinsku obradu, imaju bolju duktilnost i žilavost u žarenom stanju te znatno bolju oblikovljivost u odnosu na α i $\alpha+\beta$ legure. Osim što ih je u odnosu na α legure lakše oblikovati također je u to moguće obaviti u širem temperaturnom području. Imaju dobru zavarljivost, visoko su prokaljive, pokazuju visoku lomnu žilavost i dobru otpornost rastu napukline ali su ograničeno primjenjive pri povišenim temperaturama (do 370 °C) zbog opasnosti od puzanja. Glavni nedostatak ovih legura je krhkost pri niskim temperaturama te povišena gustoća zbog udjela elemenata koji se dodaju radi stabilizacije β -faze [2, 3, 6].

Iako osjetljive na toplinsku obradu, β legure njome mogu postići visoku čvrstoću, osobito u hladnom stanju. Toplinsko očvršnuće ostvaruje se rastopnim žarenjem i dozrijevanjem. Određene legure iz ove grupe posjeduju visoki omjer čvrstoća/gustoća te visoku duktilnost. Gustoća ovih legura povećana je dodatkom kroma i vanadija, teških metala visoke gustoće, koji se dodaju radi stabilizacije β -faze. Sastav i svojstva nekih od legura iz ove skupine prikazani su u tablici 5 [2, 3, 4].

Beta legure imaju neke nedostatke u odnosu na alfa-beta legure. Beta-legure obično imaju veću gustoću, nižu otpornost puzanja i nižu istezljivost nakon starenja. Međutim, premda je vlačna istezljivost niža, lomna žilavost beta-legure nakon starenja općenito je veća od žilavosti alfa-beta legure nakon starenja. Općenito, klasa beta-legura služi velikoj potrebi za titanskim komponentama koje se mogu izraditi za primjenu u umjerenim temperaturama [1].

Tablica 5. Sastav i svojstva nekih β -legura titanija [2, 7]

Vrste legura	Re [MPa]	Rm [MPa]	Maks. sadržaj nečistoća [%]					Sadržaj legiranih elemenata [%]				
			N	C	H	Fe	O	Al	Sn	Zr	Mo	Ostali
TiV10Fe2Al3	1100	1170	0,05	0,05	0,015	2,5	0,16	3	-	-	-	10V
TiAl3V8Cr6Mo4Zr4	830	900	0,03	0,05	0,02	0,25	0,12	3	-	4	4	6 Cr 8 V
TiV15Al3Cr3Sn3	985	1096	0,05	0,05	0,015	0,25	0,13	3	3	-	-	15 V 3 Cr
TiMo15Al3Nb2,7Si0,25	793	862	0,05	0,05	0,015	0,25	0,13	3	-	-	15	2,7Nb 0,25Si

11. ZAVARLJIVOST TITANIJA I NJEGOVIH LEGURA

12. Općenito

Jedna od glavnih metoda spajanja konstrukcija od legura titanija u strojarstvu je zavarivanje. Učinak toplinskog ciklusa zavarivanja na metal popraćen je pojavom posebnog strukturnog i faznog stanja zavara, koji se razlikuje za određeni skup fizičko-kemijskih svojstava od osnovnog metala. Jedna od najrasprostranjenijih i najučinkovitijih vrsta zavarivanja titanijevih legura, koja omogućava proizvodnju raznih složenih konstrukcija, je zavarivanje taljenjem [9].

Svaka određena vrsta zavarivanja taljenjem (elektrolučno zavarivanje u zaštiti argona s ili bez dodatnog materijala, u jednom ili više prolaza; zavarivanje elektronskim snopom; podvodno zavarivanje itd.) ima specifičan učinak na metal. Učinak se izražava promjenom kemijskog i faznog sastava metala u zoni zavarivanja (zavar, linija staljivanja, zona utjecaja topline). To pak dovodi do različitih fizikalno-mehaničkih svojstava zavarenog spoja u različitim područjima [9].

Prema postojećim stajalištima, sve faze α , $(\alpha+\beta)$ i β titanijeve legure zadovoljavajuće se zavaraju zavarivanjem taljenjem u zaštitnoj atmosferi. Razlika u svojstvima, strukturi i nastajanju unutarnjih naprezanja legura s različitim omjerom α - i β -faza ($K\beta$) prikazana je u zavarenom spoju u nakon zavarivanja. Legure bazirane na α -strukturi i s malim sadržajem β -faze ($K\beta < 0,250$) imaju zavareni spoj, koji je po svojim svojstvima i strukturi blizu osnovnog metala. Kako se količina β -faze povećava, legure s $(\alpha + \beta)$ -strukturu tvore zavareni spoj sa smanjenom plastičnošću, što je povezano s mogućim formiranjem metastabilnih α' - i ω -faza u zavarenom spoju. U legurama na bazi β -strukture, plastična metastabilna β -faza se formira u toplinskom ciklusu zavarivanja, a zavareni spojevi imaju mehanička svojstva bliska osnovnom metalu. Naknadnom toplinskom obradom (žarenje ili gašenje i starenje) mehanička svojstva i fazni sastav zavarenih spojeva približavaju se onima od osnovnog metala [9].

13. Zavarljivost legura

14. Tehnički titanij, alfa i približno-alfa legure

Alfa i alfa-alfa legure kao što su Ti-5Al-2.5Sn, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, Ti-5Al-5Sn-2Zr-2Mo, Ti-6Al-2Cb-1Ta-1Mo i Ti-8Al-1Mo-1V uvijek se zavaruju nakon žarenja. Nelegirane titanijeve i alfa titanijeve legure imaju dobru zavarljivost jer su neosjetljive na toplinsku obradu, te zbog svoje dobre duktilnosti. Postupci zavarivanja imaju mali utjecaj na mehanička svojstva žarenih materijala u zoni utjecaja topline. Zavarivanje taljenjem hladno oblikovanih legura žari ZUT i štetno djeluje na čvrstoću hladno oblikovane legure. Stoga se sve vrste nelegiranog titanija i alfa-legura normalno zavaruju samo nakon žarenja. Općenito se preporučuje uklanjanje naprezanja zavarenih spojeva [1].

15. Alfa-beta legure

Zavarivanje alfa-beta legura može značajno promijeniti svojstva čvrstoće, duktilnosti i žilavosti kao rezultat toplinskog ciklusa kojem su izloženi. Alfa-beta legure, kao što su Ti-6Al-4V i druge slabo stabilizirane legure, mogu se uspješno spojiti nakon žarenja ili rastopnog žarenja i starenja, sa završenim starenjem tijekom popuštanja zaostalog naprezanja zavora. Niska duktilnost rezultat je zavarivanja mnogih alfa-beta legura, a uzrokovana je faznim transformacijama. Za razliku od nelegiranog titanija i alfa-legura, koje se mogu ojačati samo hladnim oblikovanjem, alfa-beta (i beta) legure mogu se ojačati toplinskom obradom; taj faktor dodaje komplikaciju pri izboru procesa spajanja [1].

Alfa-beta legure mogu se autogeno zavarivati (bez dodatnog materijala) ili s dodatnim materijalom od nelegiranog titanija ili alfa-titanijeve legure kako bi se dobio zavar koji ima nizak udio beta faze. Uporaba dodatnog materijala može poboljšati duktilnost zavora, ali neće spriječiti krhkost ZUT-a u osjetljivim legurama. Posebice, takvi postupci ne prevladavaju nisku duktilnost ZUT-a u legurama koje sadrže velike količine beta stabilizatora. Osim toga, zavari mogu biti zahvaćeni vodikovom precipitacijom. Valja napomenuti, međutim, da se pravilnom pripremom spojeva, skladištenjem dodatnog materijala i zaštitom, može izbjeći vodikovo taloženje [1].

16. Beta legure

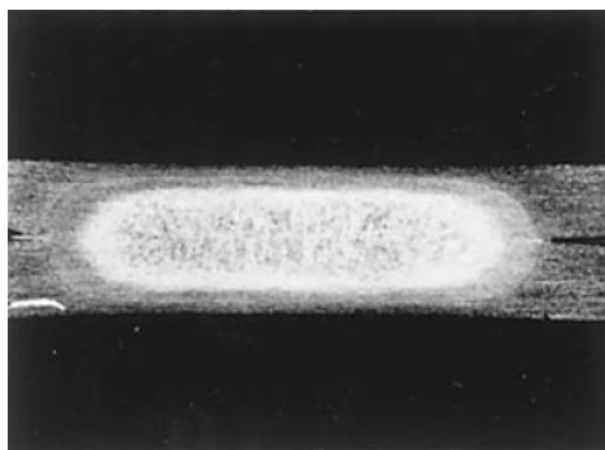
Metastabilne beta legure, kao što su Ti-13V-11Cr-3Al, Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn, Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al, Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn i Ti-3Al-5V -6Cr-4Zr-4Mo, mogu se zavarivati u žarenom ili rastopno žarenom stanju. Zavareni spojevi imaju dobru duktilnost, ali relativno nisku čvrstoću nakon zavarivanja. Oni se, međutim, najčešće koriste u ovom stanju, jer zavareni spoj može različito reagirati na toplinsku obradu nego osnovni metal, a toplinska obrada zavarenih beta legura može dovesti do poteškoća u duktilnosti zavara [1].

Starenje se može odvijati ako su zavareni spojevi izloženi povišenim temperaturama u upotrebi, time zavari u beta-legurama mogu biti prilično krhki. Toplinska obrada za očvršćivanje zavarenih beta legura procesom starenja treba koristiti s oprezom. Da bi se dobila maksimalna čvrstoća, neke metastabilne beta legure su zavarene u žarenom stanju; zavar je onda hladno oblikovan, te se onda konstrukcija zatim rastopno žari i stari. Ovaj postupak postiže odgovarajuću duktilnost u zavaru [1].

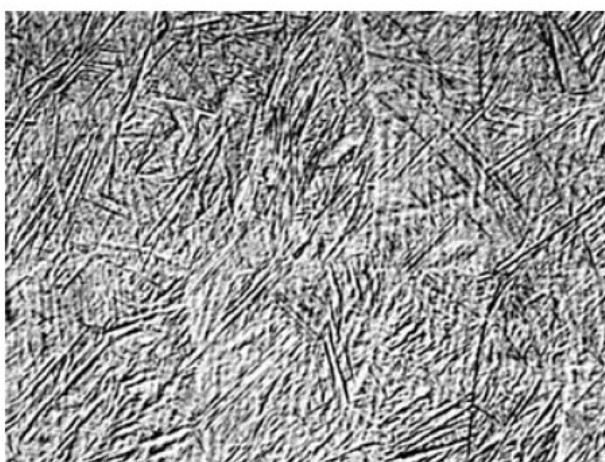
17. Mikrostruktura zavara

Mikrostruktura zavarenog spoja, kao i opseg u kojem se razlikuje od termomehanički obrađenog kovanog osnovnog materijala ili odljevka i toplinski obrađenog osnovnog materijala, snažno je pod utjecajem toplinskog ciklusa zavarivanja. Dvije značajke koje su od vitalne važnosti su veličina i oblik prethodnih beta zrnaca i fazne transformacije koje se događaju tijekom hlađenja zavara. Ove karakteristike su opisane za alfa-beta (Ti-6Al-4V) i metastabilne beta-legure u ovom odjeljku [1].

Alfa-beta legure. Mehanička svojstva zavarenih struktura u titanijevim legurama ovise o strukturnim karakteristikama svakog zavarenog područja, što opet ovisi o specifičnim toplinskim ciklusima koji se odvijaju tijekom zavarivanja i naknadnoj toplinskoj obradi nakon zavarivanja. Kao što je prikazano na slikama mikrostrukture zavara 6 do 9, zona metala zavara u titanijevim legurama karakterizirana je krupnim, stubastim zrnima prior-beta koji su nastali tijekom skrućivanja zavara. Veličina i morfologija ovih zrna ovisi o prirodi toplinskog toka koji se javlja tijekom skrućivanja zavara [1].



(a)

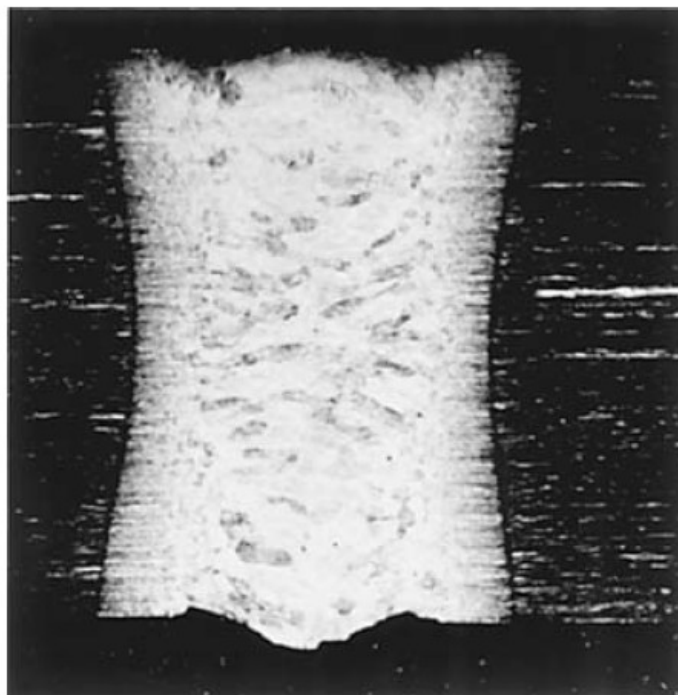


(b)

Slika 6. Beta zrna u točkastom zavarivanju alfa-beta legure Ti-6Al-4V. (a)10x. (b) 240x [1]

Pod jednostavnim, jednoosnim toplinskim tokom (kao što se događa u točkastom zavarivanju), beta zrna se epitaksijalno nukleiraju na beta zrnima u osnovnim metalnim podlogama i stvrdnjavaju se prvenstveno u smjeru paralelnom s maksimalnim temperaturnim gradijentom (tj. paralelno s elektrodama za zavarivanje) dok ne zahvati vodoravnu središnju liniju zavarivanja (sl. 6). Kod dvodimenzionalnih uvjeta protoka topline karakterističnih za plazma luk punom penetracijom, lasersku zraku i zavarivanje elektronskim snopom, stupčasta beta zrna se stvrdnjavaju prema unutra od osnovnog metala u smjeru koji je gotovo paralelan s površinom ploče, naposljetku udarajući se formiraju vertikalnu granicu zrna na središnjoj liniji zavarivanja (sl. 7 i 8). Trodimenzionalni ili mješoviti dvodimenzionalni i trodimenzionalni uvjeti protoka topline, kao što su oni prisutni u jedno-prolaznim i višeprolaznim elektrolučnim zavarivanjem netaljivom elektrodom (GTAW) i elektrolučnim

zavarivanjem taljivom žicom pod zaštitom inertnog plina (GMAW), promiču stvaranje složenijih, višesmjernih morfologija beta zrna (slika 9) [1].



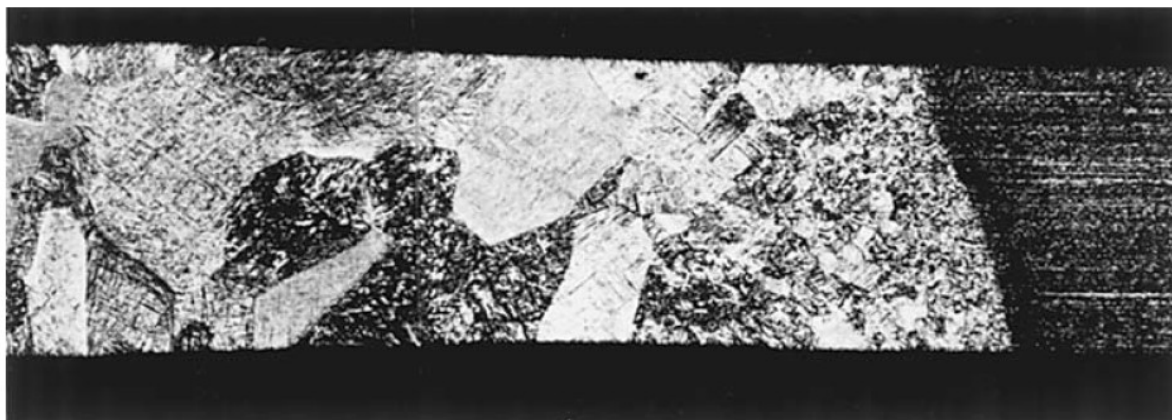
Slika 7. Makrografski prikaz stupičastih beta zrna u zavaru laserskom zrakom Ti-6Al-4V legure. 13x [1]

Veličina beta zrna u zoni taljenja ovisi prvenstveno o unosu topline zavarivanja, pri čemu veći unos energije povećava veličinu zrna. Zbog epitaksijalnog rasta zrna veličina beta zrna u zoni metala zvara također može izravno ovisiti o veličini beta zrna ZUT-a u blizini linije taljenja. Ovaj posljednji učinak veličine zrna osnovnog metala je najznačajniji u zavarivanju iznimno krupno zrnatih lijevanih ili žarenih beta legura, kao što je prikazano na slici 8 za zavar proizveden elektronskim snopom na krupno zrnatom odljevku. Budući da se mehanička svojstva zavarivanja, osobito duktilnost, mogu degradirati grubom veličinom beta zrna, važno je održavati što je moguće finije zrnaste strukture minimiziranjem ulaza energije zavarivanja [1].



Slika 8. Makrografski prikaz veličine grubih beta zrna u zavaru elektronskog snopa Ti-6Al-4V legure [1].

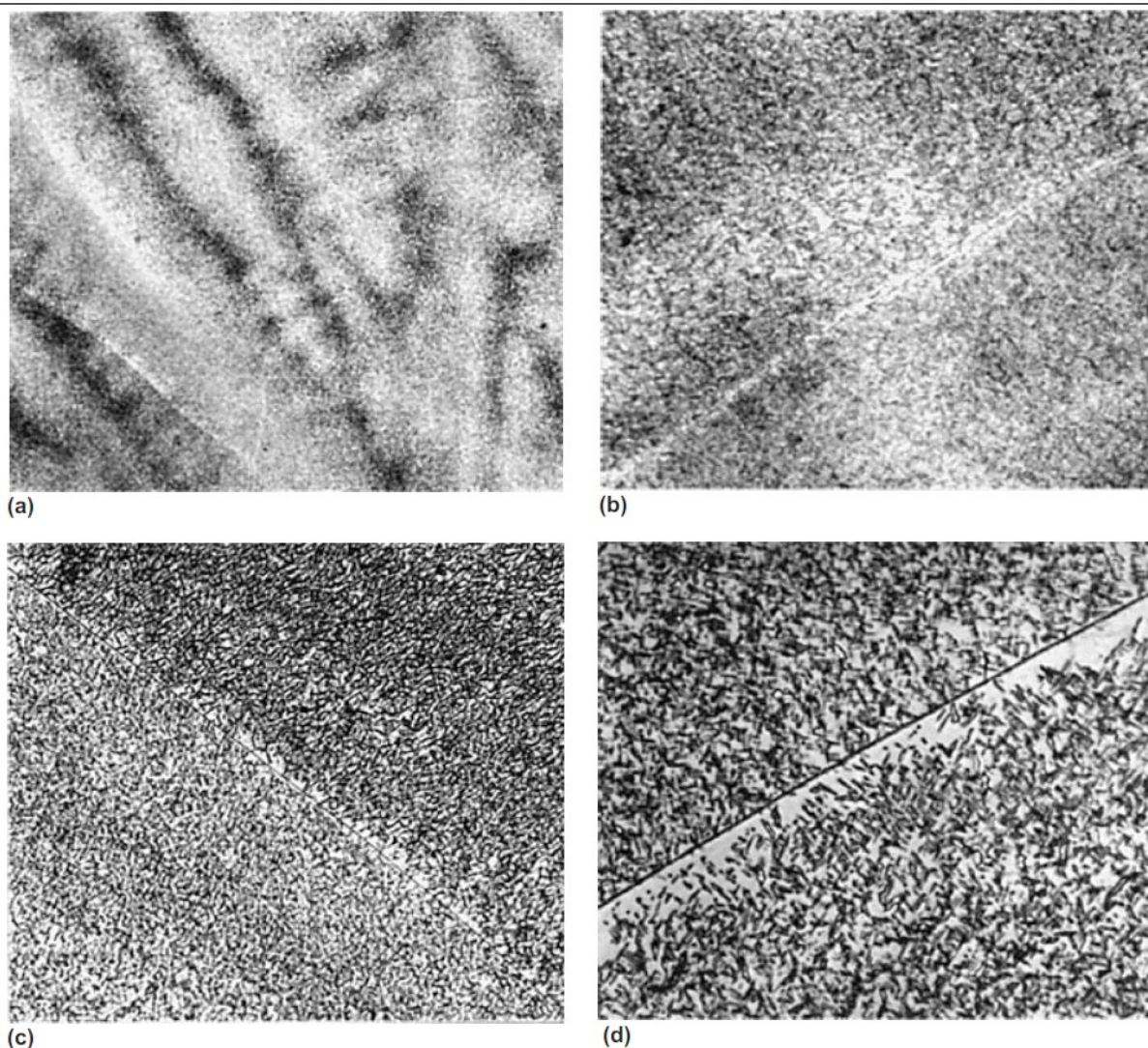
Osim veličine beta zrna, na mehanička svojstva zone zavarivanja u Ti-6Al-4V značajno utječe način na koji se beta faza visoke temperature pretvara hlađenjem na nisko-temperaturnu alfa fazu. Karakteristike ove "transformirane-beta" mikrostrukture ovise prvenstveno o brzini hlađenja iznad temperature α/β prekristalizacije, na koju na odgovarajući način utječu postupak zavarivanja, procesni parametri i drugi uvjeti zavarivanja (kao što je geometrija obradaka i učvršćenje) [1].



Slika 9. Makrografski prikaz višesmjernih morfologija beta zrna u GTAW zavaru Ti-6Al-4V legure. 30x [1].

U područjima blizu ZUT-a, visoke brzine hlađenja povezane s procesima zavarivanja s koncentriranim unosom topline, kao što su laserska zraka, elektronski snop i elektrootporno zavarivanje ($100\text{--}10\,000\text{ }^{\circ}\text{C / s}$) potiču transformaciju beta u alfa-primarni martenzit. Ova iznimno fina, igličasta transformacija ima za posljedicu visoku čvrstoću i tvrdoću, ali relativno nisku duktilnost i žilavost. Pri nižim brzinama hlađenja povezanim GTAW, GMAW ili plazma elektrolučnim zavarivanjem ($10\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C / s}$), postiže se grublja struktura Widmanstätten alfa plus zadržane beta, ili mješavina ove strukture i alfa-prime, koja rezultira granicom tečenja i vlačnom čvrstoćom koje su bolje od onih u žarenom osnovnom metalu i duktilnost i žilavost veće od onih u potpuno martenzitnoj mikrostrukturi. U udaljenim područjima ZUT-a, mikrostrukture se sastoje od primarne alfa faze, koja potječe od mikrostrukture osnovnog metala, raspršena u matrici transformirane beta [1].

Metastabilne beta legure. Makrostrukture beta zrna ZUT-a i zrna zone taljenja u metastabilnim beta-titanijevim legurama u osnovi su identične onima u alfa-beta legurama. Zbog značajnog sadržaja beta-stabilizatora u metastabilnim beta-titanijevim legurama i relativno spore difuzivnosti tih elemenata, beta-faza visoke temperature se zadržava tijekom hlađenja zavara do sobne temperature (iako se u nekim legurama može dogoditi toplinska transformacija u omega fazu. Naknadna toplinska obrada starenja na temperaturama u rasponu od oko $450\text{ do }650\text{ }^{\circ}\text{C}$ potiče taloženje fine alfa faze i unutar granica zrna i duž granica beta zrna (slika 10). Kroz pravilnu kontrolu temperature i vremena starenja, može se postići širok raspon kombinacija čvrstoće/duktilnosti osnovnog materijala i metala zavara [1].



Slika 10. Mikrostruktura zavarenog spoja izvedenog TIG postupkom zavarivanja nakon toplinske obrade. (a) Dozrijevano pri 482 °C na 24h, 275x. (b) Isto kao (a), 690x uvećano. (c) Dozrijevano na 593 °C na 8h, 275x. (d) Isto kao (c), 690x uvećano [1].

18. Tretiranje površine nakon zavarivanja

Popuštanje nakon zavarivanja se općenito preporučuje za složene konstrukcije kako bi se izbjeglo pucanje ili drugi neželjeni učinci visokih zaostalih napreznja. Zaostala napreznja nakon zavarivanja mogu biti dovoljno visoka za promicanje korozije na osjetljivim legurama. Kada se očekuje da će zaostala napreznja pri zavarivanju biti problem, konstrukciju treba zagrijati do odgovarajuće temperature i držati dovoljno dugo da se rasterete napreznja (vidi tablicu 6). Toplinska obrada žarenjem automatski smanjuje zaostala napreznja. Općenito, minimalna temperatura za popuštanje je u rasponu od 540 do 700 ° C. Važno je odrediti željena mehanička svojstva u zavarenom spoju prije odabira temperature i

vremena jer se može dogoditi starenje tijekom popuštanja legura. Nakon toplinske obrade, bilo kakva promjena boje može se ukloniti kemijskim čišćenjem [10].

Tablica 6. Parametri žarenja i popuštanja za neke titanijske legure [10]

Legura	Žarenje			Popuštanje	
	Temperatura °C	Vrijeme, h	Medij hlađenja	Temperatura °C	Vrijeme, h
Tehnički titanij	650-760	0.1-2	zrak	480-600	0.5-1
Alfa legure					
Ti-5Al-2.5Sn	720-840	0.2-4	zrak	540-650	1-4
Ti-8Al-1Mo-1V	790	1-8	zrak	580-610	2
Ti-5Al-5Sn-2Mo-2Zr	650-790	0.5-2	zrak	600	2-8
Ti-6Al-2Cb-1Ta-0.8Mo	790-900	1-4	zrak	600-650	0.25-2
Ti-6Al-4Zr-2Mo-2Sn	790-900	0.25-1	zrak	480-650	1-4
Alfa-beta legure					
Ti-3Al-2.5V	650-760	0.5-2	zrak	540-600	0.5-2
Ti-6Al-4V	700-790	1-4	Zrak ili peć	540-600	2-4
Ti-7Al-4Mo	700-790	1-8	zrak	480-700	0.5-8
Ti-6Al-6V-2Sn	700-815	1-4	Zrak ili peć	480-650	1-4
Ti-6Al-6Mo-4Zr-2Sn	700-735	2	zrak	600-700	0.5-4
Ti-8Mn	650-760	0.5-1	Peć do 540 °C i onda zrak	480-600	0.25-2
Ti-10V-2Fe-3Al	790-815	0.1-0.25	zrak	680-700	0.5-2
Beta legure					
Ti-13V-11Cr-3Al	700-790	0.2-1	Zrak ili voda	480-540	0.5-60
Ti-11.5Mo-6Zr-4.6Sn	700-760	0.2-1	Zrak ili voda	720-730	0.1-0.25
Ti-8Mo-8V-3Al-2Fe	770-790	0.1-0.25	Zrak ili voda	510-600	1-4

19. Zaštita plinom

Prilikom zavarivanja titanija i njegovih legura veoma je važna čistoća površine zbog već spomenute velike reaktivnosti titanija prema elementima iz atmosfere poput kisika i dušika, ulazi (vodik), mazivu i drugim metalima kada se formiraju krhki intermetalni spojevi. Prije zavarivanja potrebno je pažljivo ukloniti masnoće, boje i druge strane materijale na široj udaljenosti oko zavarenog spoja i s dodatnog materijala. Za čišćenje su prikladna otapala kao što su aceton, etanol ili toluen. Trikloretlen ili tetraklor ugljik mogu kasnije biti uzročnici napetostne korozije. Za mehaničko čišćenje površine i uklanjanje površinskoga oksidnog sloja

treba koristiti četke od titanija ili nehrđajućeg CrNi čelika. Nakon što je obradak očišćen ne smije ga se dirati golim rukama jer masnoće i vlaga s ruku mogu nepovoljno utjecati na zavar. [2, 11]

Zaštita inertnim plinovima je izuzetno važna pri zavarivanju titanija želi li se postići visoka kvaliteta zavara. S obzirom na reaktivnost titanija s elementima iz atmosfere svi dijelovi koji se zagrijevaju iznad 200 °C moraju biti zaštićeni. Zbog toga se prilikom TIG zavarivanja upotrebljavaju argon i helij čistoće 99,99 % s točkom rosišta od oko -45 °C ili niže. Automatizirano zavarivanje pri višim brzinama zahtijeva i zaštitu dijela materijala iza pištolja prilikom izvođenja postupka kako bi se minimizirala izloženost još vrućeg zavara atmosferi. Ako je potrebno ostvariti potpuni provar nužna je i zaštita korijenske strane zavara. To se često ostvaruje upuhivanjem inertnog plina kroz provrte u konstrukciji koja drži obradak. Ove mjere impliciraju da je zavarivanje titanija složenije i skuplje od zavarivanja mnogih drugih materijala. U skladu s navedenim potrebna su tri odvojena dovoda plina: primarni koji štiti rastaljeni metal zavara, sekundarni ili prateći koji štiti ostvareni zavareni spoj koji se hladi te zonu utjecaja topline uz zavar i dovod koji štiti donju stranu zavara u slučajevima gdje se zahtijeva potpuni provar. [2, 3, 11]

Helij omogućava više temperature zavarivanja nego argon i time omogućuje bolju penetraciju zavara i veće brzine zavarivanja, ali zbog manje stabilnosti luka pri upotrebi helija češće se upotrebljava argon. Za veće serije, jednostavnije i jeftinije je korištenje komora za zavarivanje koje se ispune inertnim plinom. Ove komore, kao ona prikazana na slici 11, su obično izrađene od plastike, oblika polukugle, s utorima za pištolj s elektrodom i ruke zavarivača. Argon je teži od zraka pa pada na dno komore i istiskuje atmosferski zrak kroz ventil na vrhu komore. Postoje primjeri automatizacije TIG-a ali su češći primjeri gdje zavarivač ručno zavaruje manipulacijom pištolja za zavarivanje oko statičnog obratka. [2, 3, 11]



Slika 11. Izvođenje postupka zavarivanja u komori za zavarivanje [12]

Za debljine materijala do 3 mm TIG postupak se može provoditi ručno ili automatski, bez specijalne pripreme spoja ili dodatnog materijala. Kod debljih materijala zahtijeva se priprema žlijeba i žice punjene posebnim prahom. Obično se koristi dodatni materijal sa svojstvima jednakim ili boljim od onih osnovnog materijala, osim ako je riječ o tehničkom titaniju kada je dopušteno koristiti dodatni materijal nešto manje čvrstoće u odnosu na osnovni materijal jer neizbježno dolazi do otvrdnuća metala zavara uslijed reakcije s različitim plinovima. Primjer parametara zavarivanja za TIG postupak dan je u tablici 7. [2, 3]

Tablica 7. Primjer parametara zavarivanja za TIG zavarivanje titanija [2, 13]

Debljina radnog komada [mm]	Dodatni materijal		Zaštitni plin	Napon [V]	Jakost struje [A]	Brzina zavarivanja [mm/s]
	Promjer [mm]	Brtina dodavanja [mm/s]				
0,20	-	-	He	14	10	6,77
0,76	-	-	Ar	10	25-30	4,23
1,52	-	-	Ar	10	90-100	4,23
1,52	1,587	9,31	Ar	10	120-130	5,08
2,29	-	-	Ar	12	190-200	4,23
2,29	1,587	9,31	Ar	12	200-210	5,08
3,18	1,587	8,46	Ar	12	220-230	4,23

Bitno je naglasiti kako je već u vizualnoj inspekciji zavora donekle jasno izražena njegova kvaliteta, barem u pogledu kvalitete zaštite. Kao i kod drugih materijala pri vizualnoj inspekciji oblik zavora, veličina, oblik i jednoličnost nadvišenja kao i dubina penetracije pokazatelji su uspješnosti ostvarenog spoja. Olakotna okolnost je ta da je u pogledu najveće osjetljivosti titanija, a to je ona na atmosfersko onečišćenje, već vizualnom inspekcijom moguće interpretirati razinu onečišćenja. Naime, što je zaštita radnog komada lošija to se na površini stvara deblji sloj oksida koji uslijed interferencije svjetlosti poprima različite boje. Uz vizualnu inspekciju testiranje tvrdoće je najbitnija metoda ispitivanja kvalitete zavarenog spoja. Dobar zavar ima samo malo povećanje tvrdoće u odnosu na osnovni materijal. Procjena razine oksidacije u ovisnosti o boji dana je u tablici 8. [2, 11, 14]

Tablica 8. Interpretacija indikacije ovisno o poprmljenoj boji titanija nakon obavljenog postupka zavarivanja [2, 14]

Boja	Interpretacija indikacije
Srebrna	Ispravna zaštita, zadovoljavajuće

Svijetlo žuta	Niska kontaminacija, prihvatljivo
Tamno žuta	Niska kontaminacija, prihvatljivo
Tamno plava	Srednja kontaminacija, može biti prihvatljivo ovisno o upotrebi
Svijetlo plava	Visoka kontaminacija, mala vjerojatnost prihvatljivosti
Sivo plava	Veoma visoka kontaminacija, neprihvatljivo
Siva	Veoma visoka kontaminacija, neprihvatljivo
Bijela	Veoma visoka kontaminacija, neprihvatljivo

20. Pogreške u zavarenim spojevima titanija

21. Pukotine

Ako je prilikom provođenja postupka zavarivanja zagrijani metal izložen zraku vrlo će lako stupiti u reakciju s kisikom, dušikom, ugljikom i vodikom. Ovi mali intersticijski elementi ulaze u kristalnu strukturu i onemogućavaju plastičnu deformaciju te povećavaju čvrstoću uz znatan pad duktilnosti. Kada onečišćenje prelazi određenu granicu, naprezanja koja nastaju uslijed zavarivanja mogu rezultirati pucanjem materijala. α legure su osobito podložne pucanju uslijed onečišćenja jer intersticijski atomi iskrivljuju HCP rešetku alfa faze [2, 13].

Pukotine uzrokovane onečišćenjem moguće je izbjeći [2, 12]:

1. Uklanjanjem površinskih onečišćenja s radnog komada četkom od nehrđajućeg čelika ili brušenjem korištenjem brusne ploče od aluminijevog oksida ili silicijevog karbida pri čemu se preporučuje nova brusna ploča
2. Temeljito odmašćivanje radnog komada acetonom
3. Dobra zaštita inertnim plinovima i održavanje zaštite po zavarivanju dok se radni komad ne ohladi na temperaturu nižu od 260 °C
4. Korištenje zaštitnog plina s dovoljno niskom točkom rosišta i dovoljno malim udjelom kisika
5. Adekvatna zaštita vrućeg kraja dodatnog materijala kako ne bi stupio u reakciju s atmosferom

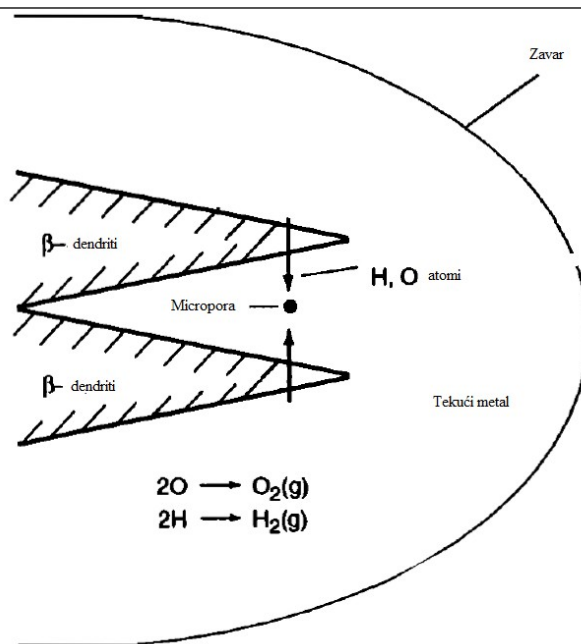
22. Povećanje krhkosti uslijed onečišćenja vodikom

Uz prethodno spomenute pojave pukotina uslijed onečišćenja elementima iz atmosfere, vodik može uzrokovati i povećanje krhkosti. Jedan od mehanizama koji se javlja je precipitacija titanijevih hidrida u blizini pukotina. Ako je u zavaru prisutna mikropukotina, vodikovi atomi će difundirati u vrh pukotine. Potom se na lokaciji javljaju intersticijska područja unutar kojih se smještaju atomi vodika. Pri prelasku kritične koncentracije vodika, titanijevi hidridi počinju precipitaciju ispred vrha pukotine dok istovremena difuzija vodika unutar pukotine može formirati dvoatomni plin uslijed čega raste koncentracija naprezanja na vrhu pukotine. Nakon nekog vremena hidridi razaraju dio ispred pukotine i posljedično ju šire. Nakon razaranja hidridi se ponovno dijele i difundiraju u novonastali vrh pukotine čime započinje novi proces razaranja. S obzirom na to da proces ovisi o vremenu i temperaturi mogu proći sati, dani, čak i mjeseci nakon zavarivanja prije no što pukotina postane vidljiva. Proces se sprječava minimiziranjem kontakta između vodika i metala zavara. Toplinska obrada po završetku zavarivanja pomaže u smanjenju zaostalih naprezanja i time usporava napredovanje pukotina [2, 13].

23. Pore

Pore pri zavarivanju titanijevih legura nastaju na stražnjoj strani metala zavara. Mikropore dvoatomnih plinova poput kisika i vodika su obično veličine od oko 1 μm . Formiraju se kada koncentracija monoatomnog kisika ili vodika dosegne kritičnu koncentraciju. Po formiranju (slika 12) mogu biti zarobljene ili se mogu spojiti s drugim mikroporama tvoreći makropore. Makropore mogu ostati zarobljene u materijalu ili mogu izaći na površinu metala zavara i nestati [2, 13].

Njihov nastanak se izbjegava adekvatnom zaštitom metala zavara od kisika i vodika tijekom postupka zavarivanja. Pod zaštitom se podrazumijeva čišćenje površine radnog komada prije zavarivanja i zaštita u obliku inertnih plinova prilikom samog postupka. Nastanak pora prisutan je pri manjim razinama onečišćenja od pukotina, ali može biti indikator povećanja krhkosti uslijed onečišćenja vodikom [2, 13].



Slika 12. Shematski prikaz nastajanja mikropora između beta-titanskih dendrita tijekom solidifikacije zavar [2, 15]

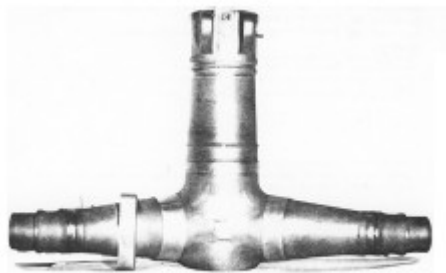
24. Pad duktilnosti

Određene legure titanija podložne su pucanju prilikom hlađenja s temperature α/β prekristalizacije. Osobito su osjetljive $\alpha+\beta$ legure koje sadrže niobij umjesto vanadija kao β -stabilizator. Legura 6Al2Nb1Ta0,8Mo je najosjetljivija na pad duktilnosti te je velika vjerojatnost da će se pri hlađenju nakon zavarivanja u zavaru javiti pukotine. [2, 13]

25. Primjena titanijskih materijala

Titanski materijali se danas rabe u izradi primarnih konstrukcijskih elemenata zahvaljujući iznimnim svojstvima koja posjeduju. Najveću primjenu imaju u zrakoplovnoj industriji za izradu lopatica kompresora i dijelove mlaznih motora, glavina, kućišta i drugih visokooterećenih dijelova (sl. 13, 14 i 15). Na primjer, kod modela Boeing 777, ovi su materijali zastupljeni s oko 10 % mase ukupne zrakoplovne konstrukcije. Prvi avion u cijelosti načinjen od legura na bazi titanija bio je Blackbird. Pored toga, legure na bazi titanija primjenjuju se za izradu projektila i satelita u svemirskoj industriji. Zbog korozijske otpornosti u morskoj vodi, sve se više primjenjuju u brodogradnji, prvenstveno za vojne brodove i podmornice. Osim navedenog, titanski materijali se koriste i u drugim industrijama

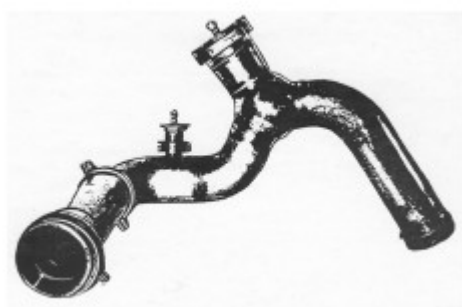
gdje dolaze do izražaja njihova otpornost na koroziju i visoke temperature, a to su tekstilna i kemijska, te industrija proizvodnje papira [5].



Slika 13. Greda podvozja zrakoplova IL76 napravljena od Ti-2.5Al-5V-5Mo-1.3Cr-1Fe legure [9]



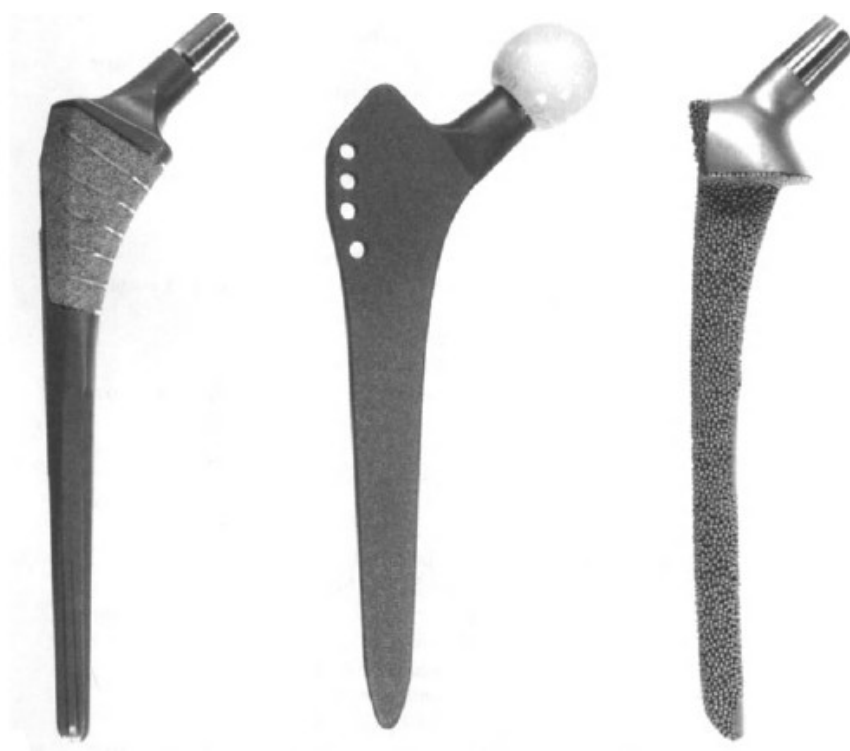
Slika 14. Nos podvozja zrakoplova IL76 [9]



Slika 15. Zavaren cjevovod zrakoplova od Ti-3Al-1.5Mn legure titanija [9]

Odlična mehanička svojstva, uz dobru korozijsku postojanost, i biološka inertnost odnosno biokompatibilnost titanija i njegovih legura u odnosu na živi organizam, omogućila

su im primjenu kao biomaterijala za implantate u medicini i stomatologiji. Biokompatibilni metalni materijali su materijali koji se primjenjuju u kontaktu sa stanicama, tkivima ili tjelesnim tekućinama ljudskog organizma bez štetnih posljedica kao nadogradnja ili zamjena strukturnih dijelova ljudskog organizma. Zbog odgovarajućih mehaničkih karakteristika i izvrsne elektroprovodnosti, biokompatibilni materijali primjenjuju se za izradu medicinskih implantata poput umjetnih zglobova (sl. 16), umjetnog srca, spojnice, fiksiranih pločica, žica, stentova, pacemaker elektroda, te dentalnih nadomjestaka i drugih potrebitih pomagala. U te svrhe najčešće se rabe legure na bazi titanija. Pored prednosti kao što su: visoke vrijednosti čvrstoće, otpornosti na koroziju, netoksičnost, izdržljivost, te žilavost, ovi materijali imaju i neke nedostatke, poput visokih vrijednosti modula elastičnosti u odnosu na one za ljudske kosti, velika specifična težina materijala i nepropusnost rentgenskih zraka. Prije implantiranja u ljudsko tijelo, titanski dijelovi se stavljaju u luk plazme visoke temperature da bi se uklonio površinski sloj atoma i oksidacijom metala istaložio novi sloj koji predstavlja mjesto vezivanja tkiva [16].



Slika 16. Različite vrste umjetnih kukova od legure titanija [17]

26. TIG ZAVARIVANJE

TIG (engl. *Tungsten Inert Gas*) postupak zavarivanja je elektrolučni postupak zavarivanja netaljivom elektrodom u zaštitnoj atmosferi inertnog plina (argon, helij) ili rjeđe smjesi plinova. Moguć je i naziv WIG (engl. *Wolfram Inert Gas*) ili GTAW (engl. *Gas Tungsten Arc Welding*) [2, 18].

Mjesto zavarivanja odnosno rastaljeni osnovni metal, dodatni materijal i zagrijani vrh elektrode štite se od štetnog atmosferskog djelovanja upuhivanjem inertnih plinova kroz sapnicu kroz koju prolazi netaljiva volframova elektroda. Volframova elektroda kod ovog postupka služi isključivo za uspostavljanje i održavanje električnog luka [2, 19].

Iako se spominje nekoliko ljudi koji su u različitim razdobljima radili na razvoju postupka, Russell Meredith prvi je u siječnju 1941. patentirao proizvodni alat koji je bio preteča TIG sustavu. Postupak je razvijen za zavarivanje legura na bazi magnezija za zrakoplovnu industriju. Daljnjim razvojem kroz primjenu različitih tipova gorionika, sapnica i proučavanja strujanja zaštitnog plina razvio se TIG postupak zavarivanja, prikazan na slici 17. Do razvoja zavarivanja trenjem TIG je bio najznačajniji postupak razvijen specifično za zrakoplovnu industriju. [2, 18]



Slika 17. TIG postupak zavarivanja [20]

Neke prednosti korištenja TIG postupka zavarivanja [2, 18, 21]:

1. Omogućava zavare visoke kvalitete, uobičajeno bez grešaka u spoju.
2. Nema prskanja i troske koja je prisutna kod drugih elektrolučnih postupaka.
3. Moguće je zavarivanje bez korištenja dodatnog materijala.
4. Minimalna količina štetnih plinova.
5. Mogućnost izvođenja zavarivanja u svim položajima.
6. Izvrsna kontrola pri zavarivanju korijenskog prolaza.
7. Moguća je proizvodnja manje skupih autogenih zavara pri visokim brzinama zavarivanja.
8. Mogućnost zavarivanja radnih komada male debljine.
9. Dopušta preciznu kontrolu parametara zavarivanja.
10. Moguće je njime zavarivati većinu metala, uključujući spajanje raznovrsnih materijala.
11. Dopušta neovisnu kontrolu izvora topline i dodatnog materijala.

Neka ograničenja TIG postupka zavarivanja [2, 18, 21]:

1. Učinak taljenja je niži u odnosu na unose moguće kod npr. MIG postupka.
2. Potrebna je veća vještina i znanje zavarivača u odnosu na neke druge postupke kao što je ručno elektrolučno zavarivanje ili MAG postupak.
3. Za radne komade većih debljina postupak je manje ekonomičan.
4. Otežana zaštita metala zavara na otvorenome.
5. Potencijalno viša cijena opreme za zavarivanje i zaštitnih plinova.

Potencijalne poteškoće koje se susreću prilikom TIG zavarivanja [2, 21]:

1. Uključci volframa koji su posljedica kontakta volframove elektrode s metalom zavara za vrijeme obavljanja postupka.
2. Kontaminacija metala zavara koja je moguća ako zaštita inertnim plinom nije adekvatno osigurana.

3. Niska tolerancija prema kontaminirajućim elementima kako za osnovni tako i dodatni materijal.
4. Mogućnost kontaminacije i poroziteta kao posljedica istjecanja vode za hlađenje pištolja kod primjene takve opreme.
5. Puhanje električnog luka ili njegovo skretanje, koje je moguće i kod drugih postupaka zavarivanja.

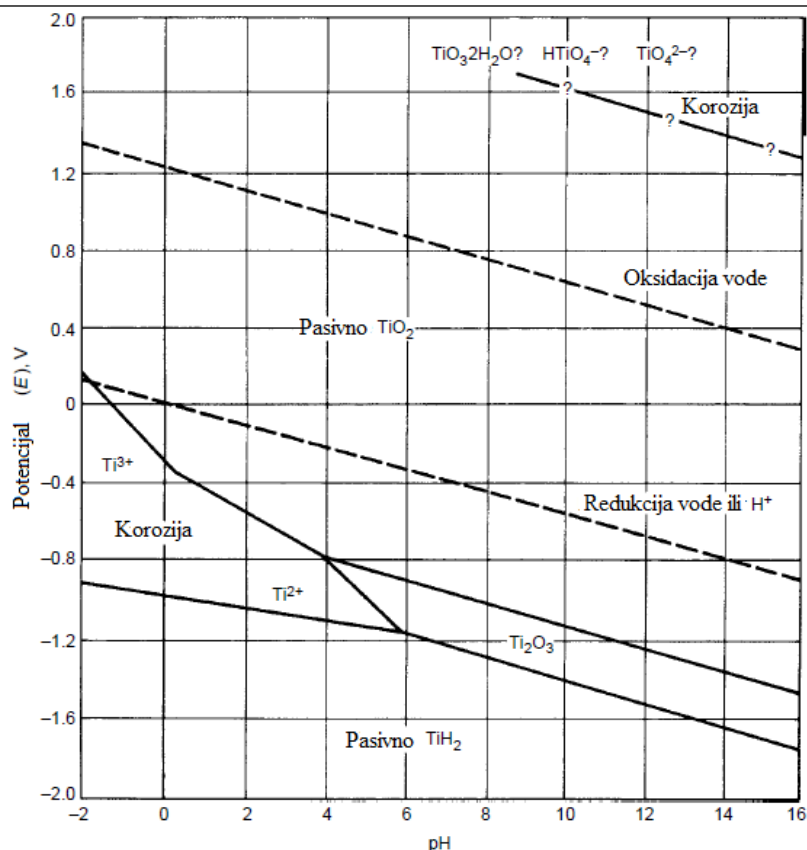
27. KOROZIJSKA POSTOJANOST

28. Općenito

Izvrсна otpornost na koroziju titanijevih legura proizlazi iz stvaranja vrlo stabilnih, kontinuiranih, visoko prijanjajućih i zaštitnih površinskih oksidnih filmova. Budući da je sam metal titanija vrlo reaktivan i ima izuzetno visok afinitet za kisik, ovi korisni površinski oksidni filmovi nastaju spontano i instantno kada su svježje metalne površine izložene zraku i / ili vlazi. Oštećeni oksidni film može se općenito odmah popraviti ako su barem tragovi kisika ili vode prisutni u okolišu [22].

Priroda, sastav i debljina zaštitnih površinskih oksida koji se formiraju na titanijevim legurama ovise o uvjetima okoline. U većini vodenih sredina, oksid je tipično TiO_2 , ali se može sastojati od mješavine drugih titanijevih oksida, uključujući TiO_2 , Ti_2O_3 i TiO . Visokotemperaturna oksidacija nastoji potaknuti stvaranje gušćeg, kemijski otpornijeg oblika TiO_2 poznatog kao rutil, dok niže temperature često stvaraju manje kristalniji i zaštitni oblik TiO_2 , zvan anatas, ili mješavinu rutila i anatasa. Iako su ovi prirodno oblikovani filmovi tipično manji od 10 nm i nevidljivi su oku, TiO_2 oksid je visoko kemijski otporan i napadnut je samo od vrlo malo tvari koje uključuju vruću koncentriranu HCl , H_2SO_4 , NaOH i (osobito) HF [22].

Nadalje, film TiO_2 , kao poluvodič n-tipa, pokazuje povećanu elektroničku vodljivost s povećanjem temperature. Titanij kao katoda lako provodi struju i dopušta elektrokemijsku redukciju iona u vodenom elektrolitu. S druge strane, u većini vodenih otopina može se očekivati vrlo visoka otpornost na protok anodne struje (anodna polarizacija) preko ovog pasivnog oksidnog filma. Budući da pasivnost titanija proizlazi iz stvaranja stabilnog oksidnog filma, razumijevanje korozijskog ponašanja titanija postiže se prepoznavanjem uvjeta pod kojima je ovaj oksid termodinamički stabilan. Pourbaix-ov dijagram (potencijal-pH) za sustav titanij-voda na 25 ° C prikazan je na slici 18 i prikazuje široki režim nad kojim se predviđa da pasivni film TiO_2 bude stabilan, na temelju termodinamičkih razmatranja [22].



Slika 18. Pourbaix-ov dijagram za titanij-voda sustav pri 25 °C [22]

Stoga se može očekivati uspješno korištenje titanijevih legura u blagom redukcijskom i visoko oksidirajućem okruženju u kojem se zaštitne TiO₂ i / ili Ti₂O₃ folije formiraju spontano i ostaju stabilne. S druge strane, neinhibirani, snažno reducirajući kiseli okoliš može nagrizzati titanij, pogotovo s porastom temperature. Međutim, pomicanje potencijala legure u plemenitom (pozitivnom) smjeru različitim sredstvima može izazvati stvaranje stabilnog oksidnog filma, često prevladavajući ograničenja otpornosti na koroziju titanijevih legura u normalno agresivnim redukcijskim kiselim medijima [22].

Priroda oksidnog filma na titanijevim legurama u osnovi ostaje nepromijenjena u prisutnosti malih količina elemenata za legiranje; prema tome, mala dodavanja (<2 do 3%) većine komercijalno korištenih legirajućih elemenata ili varijacije u nečistoćama u tragovima legure uglavnom imaju mali učinak na osnovnu otpornost titanija na koroziju u normalno pasivnim sredinama [22].

Zavari većine titanijevih legura općenito pokazuju otpornost na koroziju sličnu onoj kod osnovnog metala. Budući da se isti osnovni zaštitni površinski film titanijskog oksida

formira bez obzira na mikrostrukturu, titanski zavari i pripadajuća toplinski zahvaćena područja uglavnom ne doživljavaju ograničenja korozije u zavarenim komponentama kada prevladavaju normalni pasivni uvjeti za osnovni metal. Međutim, pod rubnim ili aktivnim uvjetima korozije (za stope korozije > 0.05 mm/god), zavarivanja mogu imati ubrzani napad korozije u odnosu na osnovni metal, ovisno o sastavu legure [22].

29. Vrste korozije titanija i njihove metode testiranja

Titanijeve legure, kao i drugi metali, podložne su koroziji u određenim uvjetima. Primarni oblici korozije koji su uočeni na ovim legurama uključuju opću koroziju, korozija u procijepu, anodna rupičasta i napetosna korozija. U bilo kojoj razmatranoj primjeni titanija, treba uzeti u obzir njegovu osjetljivost na korodiranje bilo kojim od ovih oblika korozije [22].

30. Opća korozija

Opća korozija karakterizirana je relativno ravnomjernim napadom na izloženu površinu metala. Ponekad, opća korozija u vodenim medijima može biti u obliku pjegavih, jako hrapavih metalnih površina koje nalikuju lokaliziranom napadu. Ovaj neujednačeni napad nastaje zbog varijacija u brzini korozije lokaliziranih površinskih zakrpa zbog lokaliziranog maskiranja metalnih površina produktima korozije ili mjehurićima plina. Kada je titanij u potpuno pasivnom stanju, brzine korozije su tipično manje od $0,02$ mm / god i znatno ispod $0,13$ mm / god maksimalne brzine korozije koja je uobičajeno prihvaćena od konstruktora [22].

Opća korozija postaje zabrinjavajuća u redukcijским kiselinskim okruženjima, osobito s povećanjem koncentracije i temperature kiseline. Kod jakih i / ili vrućih reducirajućih kiselina (u odsutnosti inhibitora), oksidni film titanija može se pogoršati i otopiti, a nezaštićeni metal se oksidira do topivog trovalentnog iona ($\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^{3+} + 3\text{e}^-$). Taj ion ima karakterističnu ljubičastu boju u kiselim otopinama. Ako su otopljeni kisik ili druge oksidirajuće vrste prisutne u vrućoj kiselini, ion Ti^{3+} se lako oksidira u manje topljivi (blijedo žuti) ion Ti^{4+} , koji se potom može hidrolizirati da se formiraju netopljivi TiO_2 precipitati. Hidroliza titanijevih iona često stvara metalne površine vrlo obojene, stvarajući tanke filmove titanijevog oksida koji mogu spriječiti naknadnu koroziju. Površinski obrađene površine boje sivog mat ili sivog srebra, proizvedene tankim površinskim filmovima od titanijevog hidrida,

također se mogu primijetiti u izloženosti reducirajućih kiselina gdje je došlo do teškog napada korozije[22].

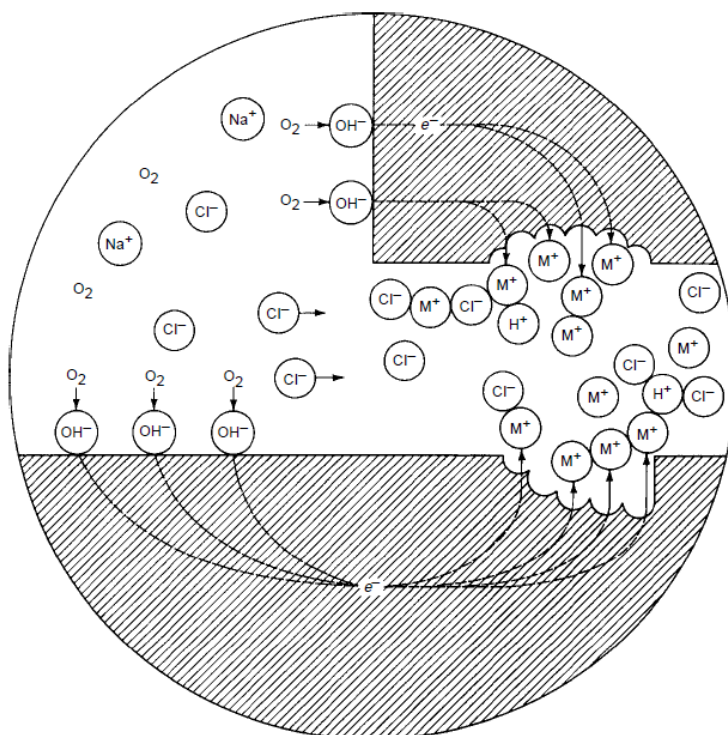
Ispitivanje opće korozije.

Brzine opće korozije titanijevih legura mogu se odrediti iz podataka o gubitku težine, promjenama dimenzija i elektrokemijskim metodama. Elektrokemijska anodna i katodna polarizacija se često koristi kao dodatak testiranju gubitka težine. Polarizacijsko testiranje može odrediti je li legura doista u potpunosti pasivna ili možda metastabilna; ovo se često ne može primijetiti samo iz testova gubitka težine. Primjenjuju se postupci testiranja uronjenosti opisani u ASTM G 1 i G 31, pod uvjetom da se provede nekoliko modifikacija. Ove promjene usredotočene su na pripremu površine ispitnog uzorka i postupke čišćenja uzoraka nakon testa. Potapanjem će se dobiti podaci o gubitku težine, ili se mjerenja struje korozije mogu dobiti iz ispitivanja elektrokemijske polarizacije (ASTM G 3 i G 5). Brzine korozije u milimetrima godišnje za titanijeve legure mogu se izračunati iz podataka o gubitku težine [23].

31. Korozija u procijepu

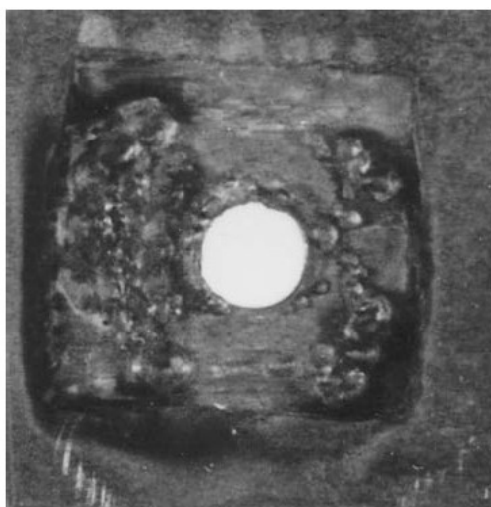
Titanijeve legure mogu biti izložene lokaliziranom napadu u uskim procijepima izloženim vrućim ($> 70\text{ }^{\circ}\text{C}$) otopinama koje sadrže klorid, bromid, jodid, fluorid ili sulfat. Pukotine mogu potjecati od naslaga na površini metala, konstrukcije (na primjer, loše izrade zavarenog spoja ili spojeva cijevi na cijev) i drugih brtvenih spojeva [22].

Mehanizam za koroziju u procijepu titanija je sličan mehanizmu za nehrđajući čelik, u kojem se reducirajuće kiseline u uvjetima lišenog kisikom razvijaju u tijesnim procijepima. Model za koroziju u procijepu prikazan je na slici 19. Otopljeni kisik ili druge oksidirajuće vrste u cijeloj otopini se iscrpljuju u ograničenom volumenu otopine u procijepu. Oksidacija konačnih površina u procijepu troši ove vrste brže nego što ih difuzija iz cijele otopine može obnoviti. Kao rezultat, metalni potencijali unutar procijepa postaju aktivni (negativni) u odnosu na metalne površine izložene ostatku otopine. Time se stvara makroelektrična ćelija u kojoj procijepi postaju anodne i korodiraju, a okolna plemenitija površina metala je katoda [22].

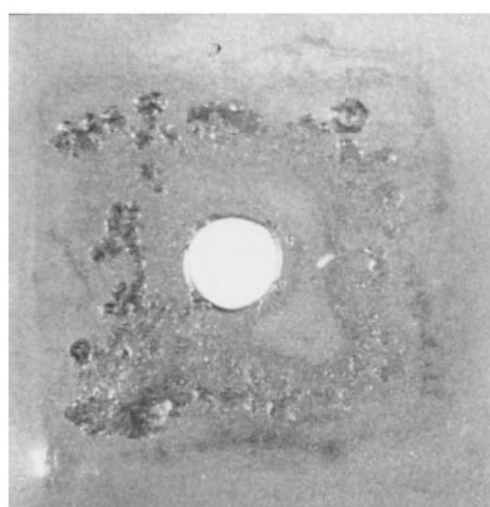


Slika 19. Shematski prikaz mehanizma korozije u procijepu za titanij u klorovodičnoj otopini [22]

Korozija u procijepu na titaniju obično generira jame nepravilnog oblika (Sl. 20). Mikrostrukturno ispitivanje ručno poliranih i urezanih dijelova procijepa često otkriva okolni sloj precipitiranih titanijevih hidrida. To su nusproizvod redukcije vodika na katodnim mjestima unutar i / ili oko procijepa. Hidridi se ne mogu stvarati oko ili unutar aktivnih pukotina u vodenim medijima koji sadrže jake katodne depolarizatore (oksidante) [22].



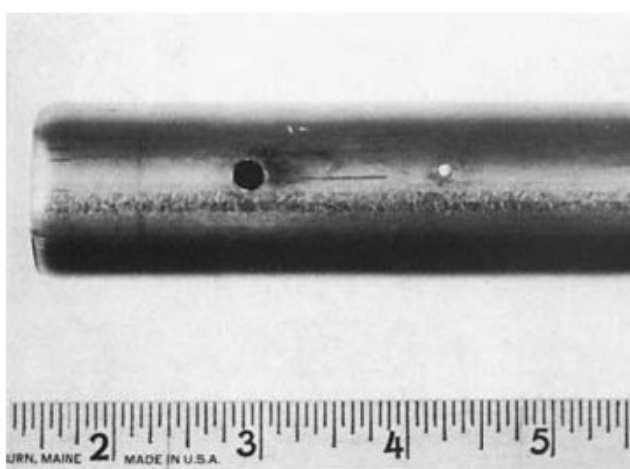
(a)



(b)

Slika 20. Korozija u procijepu nelegiranog titanija u procijepu između podložne pločice i metala nakon izlaganja u vrućoj kloridnoj kupki. (a) Prije čišćenja. (b) Poslije čišćenja [22]

Iako se često tumači kao fenomen rupičaste korozije, rupičasta korozija uzrokovana nečistoćama željeza na površini nelegiranog titanija u vrućim rasolima izgleda kao poseban slučaj korozije pukotina. To rezultira kada se željezo, ugljični čelik ili niskolegirani čelik udubljuje, grebe ili razmazuje u površinu titanija, probijajući film titanijevog oksida. Lokalizirani napad započet ovim mehanizmom stvara vrlo karakterističnu morfologiju kružne jame (Sl. 21) i može uključivati lokalnu apsorpciju vodika. Uvođenjem bakra, nikla ili austenitnih legura od nehrđajućeg čelika na površine od titanija nije uočena ovaj oblik lokaliziranog napada. Titanij paladij (Ti-Pd), titan-rutenij (Ti-Ru) i legure klase 12 izgledaju mnogo otpornije na ovaj oblik lokaliziranog napada [22].



Slika 21. Rupičasta korozija uzrokovana nečistoćama željeza na površini nelegiranog titanija u vrućim rasolima [21]

Ispitivanje korozije u procijepu titanijevih legura obično ima za cilj utvrđivanje prolaznog ili neprolaznog performansa. Stopa korozije u procijepu je od malog praktičnog interesa, jer je korozija općenito potajna i vrlo brza. Stoga se korozija u procijepu ne može tolerirati ni u bilo kojem obliku. Upotrijebljeni su mnogi sklopovi za testove korozije u procijepu, uključujući napravu za simulaciju procijepa (multiple-crevice serrated washer). Nažalost, iniciranje korozije u procijepu nije vrlo reproducibilno, pogotovo kada su pH i temperaturni uvjeti marginalni, uz malo ili nikakvih katodnih depolarizatora. Iako se korozija u procijepu može inicirati nakon nekoliko sati izlaganja, trajanje testa bi trebalo biti najmanje oko 30 dana (a po mogućnosti i duže) kako bi se razvio dovoljan stupanj napada za otkrivanje i mjerenje [23].

32. Rupičasta korozija

Rupičasta korozija se definira kao lokalizirani korozijski napad koji se događa na otvoreno izloženim metalnim površinama u odsutnosti bilo kakvih vidljivih procijepa (sl 22). Rupičasta korozija se događa kada potencijal metala premašuje anodni potencijal razgradnje filma metalnog oksida u danoj okolini. Zbog svog zaštitnog oksidnog filma, titan pokazuje anodne potencijale za jamice, koji su vrlo visoki ($>> 1\text{ V}$); stoga, rupičasta korozija uglavnom nije važna za titanijeve legure. Iako rupičasta korozija nije normalno ograničavajući faktor u izvedbi titanija, vrijednosti potencijala rupičaste korozije pružaju korisne smjernice za titan koji se koristi u anodnim primjenama gdje anodni potencijali mogu biti visoki ili gdje postoje značajne nenamjerne struje. Anodni potencijal rupičaste korozije titanija ovisi o sadržaju legure, kemiji medija, temperaturi, i posebno stanju površine. Potencijali repasivacije titanijevih legura također su vrlo visoki u odnosu na korozijske potencijale legure, a to objašnjava zašto su legure titanija općenito otporne na napadaj [22].



Slika 22. Rupičasta korozija u obliku malih jamica po površini cijevi [24]

Ispitivanje rupičaste korozije. Potenciostatički (konstantni potencijal) i potenciodinamički (potencijalni sken) elektrokemijski postupci koji se koriste na drugim metalima za mjerenje potencijala anodnog pittinga primjenjuju se i na titanijeve legure. Smjernice su opisane u ASTM G 3 i G 5. Određivanje potencijala anodne rupičaste korozije zahtijeva spore stope skeniranja ($<0,5 \text{ mV / s}$) i razmatranje stanja ispitivane površine. Potencijali repasivacije se lako određuju pomoću galvanostatske metode ili konstantnog testa na površinsku potencijalnu površinu. Galvanostatska metoda uključuje impresiju anodne gustoće struje od približno $+ 200 \text{ mA / cm}^2$ na uzorku najmanje nekoliko minuta prije mjerenja repasivacijskog potencijala uzorka. Reproducibilne, definitivne potencijale repasivacije često je teže izvesti korištenjem potenciodinamičkih tehnika obrnutog skeniranja [22].

33. Napetosna korozija

Napetosna korozija (SCC) je lom uzrokovan kombiniranim faktorima zaostalih naprezanja, osjetljive legure i korozivnog okruženja. Metal obično ne pokazuje nikakve znakove napada korozije, iako u nekim metalima može biti vidljiv lagani lokalizirani napad u obliku jamice. Obično samo specifične kombinacije metalurških i okolišnih uvjeta uzrokuju SCC. To je važno jer je često moguće ukloniti ili smanjiti osjetljivost SCC modificiranjem metalurških svojstava metala i / ili sastava okoline. Još jedan važan aspekt SCC-a je zahtjev da postoje naprezanja, kao što su ona koja proizlaze iz zaostala naprezanja od izrade i / ili vanjskih opterećenja [22].

Također je važno razlikovati dvije osnovne klase titanijevih legura. Prva klasa, koja uključuje industrijske legure niže čvrstoće (razred 1, 2, 9, 12, 28 i legure titan-paladij / titan-rutenij) općenito je otporna na SCC, osim u nekoliko specifičnih okruženja. Ove specifične okoline uključuju bezvodni metanol, dušikov tetroksid (N_2O_4), dimeću dušičnu kiselinu, tekući ili kruti kadmij, ili tekuću živu. Druga klasa titanijevih legura, uključujući zračno-kozmičke titanijeve legure, osjetljiva na nekoliko dodatnih sredina, ponajprije vodene halidne (npr. kloridne, bromidne) otopine i određene halogenirane organske spojeve. Međutim, ta je osjetljivost gotovo uvijek povezana s visokim koncentracijama naprezanja koje su tipične za laboratorijska ispitivanja s opterećenim, napuknutim uzorcima ili uzorcima kojima se opterećenje polako povećava sve dok ne dođe do loma i općenito se ne opaža s opterećenim glatkim ili nazubljenim uzorcima. Kao takva SCC osjetljivost identificirana za ove legure rijetko se opaža u stvarnim primjenama na terenu [22].

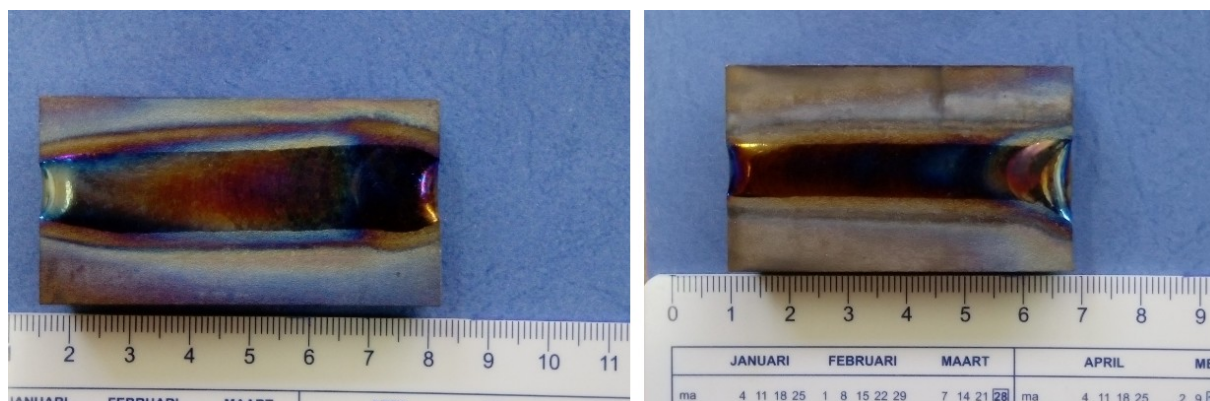
Primjenjive SCC ispitne metode. Ispitne metode za procjenu otpornosti SCC titanijevih legura mogu se grupirati u tri osnovne kategorije [23]:

- Ispitivanja kategorije 1: Koriste glatke, statički opterećene uzorke, kao što su U-zavoj, C-prsten i savijena greda (opisani u ASTM G 30, G 38, G 39, odnosno G 49)
- Ispitivanja kategorije 2: Ispitivanja mehanike loma koja koriste zarezane i predpuknute uzorke koji su statički ili dinamički opterećeni, kao što je uzorak savijanja snopa; uzorci kompaktne napetosti i dvostruke konzole; i provode se prema ASTM E 399 smjernicama
- Ispitivanja kategorije 3: Koriste glatke ili zarezane uzorke koji su dinamički opterećeni pri relativno niskim naprezanjima, za koje je ispitivanje sporim rastom naprezanja (SSRT), opisan ASTM G 129, primarna metoda testiranja.

34. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni rad u sklopu preddiplomskog rada proveden je u laboratorijima Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. Cilj rada je odrediti utjecaj zavarivanja na korozijsku postojanost titanija kod TIG zavarivanja titanija.

Ispitivanje je provedeno na skupini uzoraka sa navarom. Ispitivanje se provodilo u vreloj 5% otopini natrijeva klorida u trajanju od 2 dana. Skupina uzoraka se sastoji od 2 uzoraka prikazanih na slici 23.



Slika 23. Prikaz uzoraka za ispitivanje. Na slici lijevo je uzorak B2, a na slici desno A2.

35. Izrada navara

U Laboratoriju za zavarivanje izrađeni su navari mehaniziranim TIG postupkom na uzorcima titanija pri čemu su korištene dvije mješavine zaštitnog plina. Postupak je mehaniziran kako bi se osigurala ponovljivost i preciznost kod izvođenja navara, drugim riječima mehanizacijom postupka se nastoji osigurati varijabilnost samo brzine zavarivanja i mješavine u pojedinim fazama dok ostali parametri ostaju fiksni [2].

36. Izvor struje za zavarivanje

Korišteni izvor struje za TIG zavarivanje je uređaj „MagicWawe 2200 Job G/F“, marke Fronius prikazan na slici 24 [2].



Slika 24. Fronius MagicWave 2200 Job G/F korišten u eksperimentu [2].

37. Oprema za mehanizirani postupak zavarivanja

Postupak je mehaniziran pričvršćivanjem pištolja za TIG zavarivanje na držač spojen na sustav za mehanizirano zavarivanje „BUGO Systems“. Na slici 25 prikazan je automat na koji je pričvršćen pištolj za MIG/MAG postupak. Uređaj ima mogućnost gibanja konstantnom brzinom po pripadajućem nosaču paralelno uz radno mjesto [2].



Slika 25. „BUGO Systems“ sustav za mehanizaciju postupka zavarivanja [2].

38. Komora za zavarivanje

Da bi se osigurala što je moguće bolja kvaliteta navara za potrebe ovog eksperimenta postupak je izveden u komori za zavarivanje, prikazanoj na slici 26, koja štiti navar od reakcija s elementima iz atmosfere. Komora je bila ispunjena inertnim plinom koji je iz nje istisnuo zrak kroz ventil na njenom vrhu [2].



Slika 26. Komora za zavarivanje [2].

39. Zaštitni plin

Prvi korišteni zaštitni plin bio je 100 % argon, naziva Argon 5,0 proizvođača Messer. Prema normi HRN EN ISO 14175:2008 navedeni plin spada u skupinu I1 te nosi oznaku ISO 14175 - I1 – Ar. [2].

Drugi korišteni plin je mješavina 50 % helija u argonu. Klasifikacija prema normi HRN EN ISO 14175:2008 smješta mješavinu u skupinu I3, a oznaka je ISO 14175 – I3 – ArHe – 50 [2].

Komora je ispunjena Argonom 4,8. Čistoća ovog plina je 99,998 %. Iako je manje čistoće od Argona 5,0 uz zaštitu zavara iz sapnice kroz koju struji plin veće čistoće očekuje se da je Argon 4,8 dovoljan kako bi se koristio kao zaštita unutar komore [2].

40. Netaljiva elektroda

Odabrana je volframova elektroda legirana torijevim oksidima. Promjer elektrode iznosi 2,4 mm. Ova elektroda podnosi veće vrijednosti jakosti struje u usporedbi s elektrodama od čistog volframa, dulji vijek trajanja te veću otpornost na onečišćenje [2].

41. Parametri navarivanja

Konstantni parametri:

- Protok plina: 10 l/min
- Jakost struje: 150 A
- Promjer elektrode: $d = 2,4$ mm
- Odmak elektrode od radnog komada: $l = 4$ mm
- Broj prolaza: 1
- Polaritet i vrsta struje: DC (-)
- Neutralna tehnika rada
- Brzina navarivanja – 15 cm/min. Vrijednost je podešena preko sustava za mehanizaciju postupka „BUGO Systems“

Promjenjivi parametri:

- Vrsta zaštitnog plina u tijekom zavarivanja – kao što je ranije navedeno, korištena su dva različita zaštitna plina. 100 % Ar i mješavina 50 % Ar/50 % He.

U tablici 9 navedeni su parametri korišteni tijekom izvođenja obje faze navarivanja.

Tablica 9: Promijenivi i konstantni parametri prilikom provedenog navarivanja [2]:

Uzorak	Vrsta plina	Protok plina [l/min]	Jakost struje [A]	Napon [V]	Brzina navarivanja [cm/min]	Odmak elektrode [mm]
A2	100% Ar	10	150	13,5	15	4
B2	50% Ar+50% He	10	150	16,1	15	4

42. Kemijski sastav ispitnih uzoraka i težina

Kemijski sastav materijala uzoraka (tablica 10) je ispitan pomoću uređaja XRF Olympus prikazanog na slici 27 koji radi na principu rendgenske fluorescentne spektroskopije - XRF. To je nerazorna metoda ispitivanja kemijskog sastava materijala u realnom vremenu pomoću prijenosnog uređaja.



Slika 27. XRF Olympus [25]

Tablica 10: Kemijski sastav materijala uzoraka

Uzorak	%Ti	%Si	%Fe
A2	99,67 (+/- 0,44)	0,24 (+/- 0,05)	0,10 (+/- 0,02)
B2	99,58 (+/- 0,50)	0,27 (+/- 0,04)	0,15 (+/- 0,02)

Usporedbom izmjerene sastava uzoraka i unutarnje baze podataka uređaj je pokazao da se radi o tehničkom titaniju klase ASTM 1.

Ispitivanje težine.

Težina uzoraka (tablica 11) je ispitana pomoću laboratorijske vage.

Tablica 11: Težine uzoraka prije ispitivanja.

Uzorak A2	Uzorak B2
103,362 g	119,920 g

43. Ispitivanje korozijske postojanosti

Ispitivanje otpornosti na koroziju provedeno je korištenjem staklene aparature koja se sastojala od Erlenmeyerove tikvice (1000 mL) i odgovarajućeg hladila, te grijača kako je prikazano na slici 28.



Slika 28. Ispitivanje uzoraka u 5% otopini NaCl

Ispitni uzorci su izlagani ključajućoj 5 % otopini natrijeva klorida u trajanju od 2 dana. Da bi se osigurala jednaka koncentracija otopine tijekom ispitivanja, kroz hladilo je puštena voda, koja je hladila paru iz vrele otopine, te se nakon toga kondenzat pare vraćao natrag u otopinu. Također su korištene i staklene kuglice da bi se proces vrenja primirio, tj. da bi se smanjio utjecaj mjehurića pare koji bi mogli uzrokovati pomicanje uzoraka i pucanje tikvice.

44. Rezultati ispitivanja

Nakon korozijskog ispitivanja uzorci su izvađeni iz otopine, isprani u destiliranoj vodi i osušeni (slika 29). Vizualnom kontrolom nisu uočena korozijska oštećenja na zavaru i u ZUT-u niti na ostalim površinama uzoraka.



Slika 29. Uzorci nakon ispitivanja u ključajućoj otopini natrijeva klorida

45. Gubitak težine

Nakon ispitivanja uzorci su ponovo vagani na laboratorijskoj vagi. Prema rezultatima prikazanim u tablici 12 vidi se neznatni gubitak od 0.002 grama na uzorku A2 i 0.007 grama na uzorku B2. Ovaj neznatni gubitak mase moguće je pripisati otapanju nečistoća na površni uzoraka, što je logično jer uzorci vizualno izgledaju čišće.

Tablica 12: Težine uzoraka nakon ispitivanja.

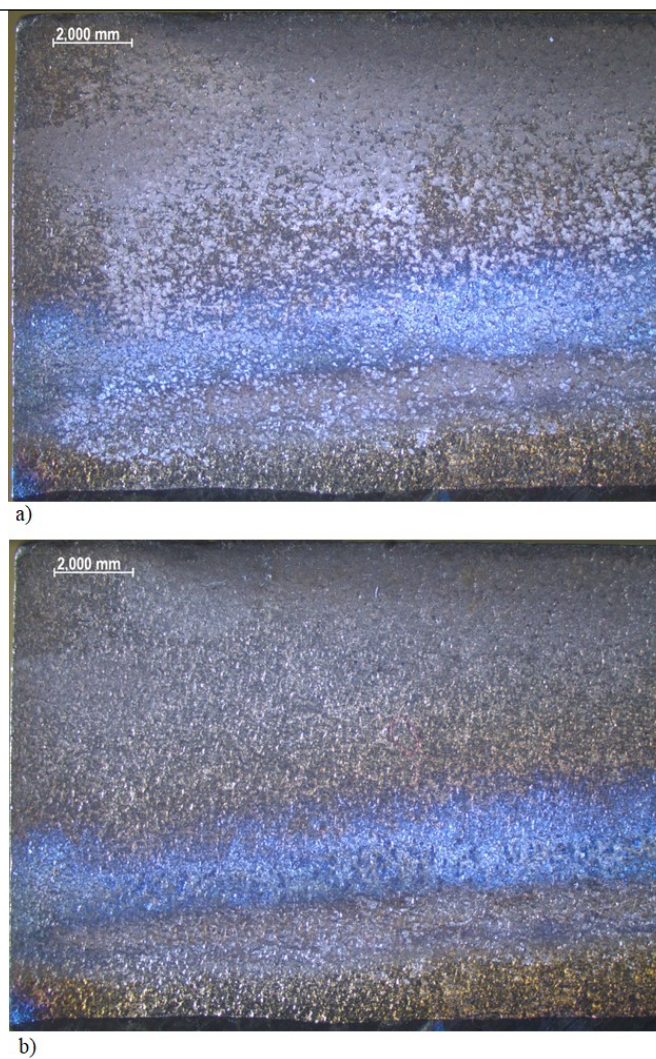
Uzorak A2	Uzorak B2
103,360 g	119,913 g

46. Analiza površine zavara i ZUT-a stereomikroskopom

Kako bi proveli analizu površine zavara i ZUT-a korištene su snimke uzoraka snimljenih stereomikroskopom u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Zbog sumnje da će uopće doći do korozijskog oštećenja detaljno su snimljeni uzorci prije i poslije ispitivanja kako bi imao što točniji prikaz rezultata ispitivanja.

Uzorak A2.

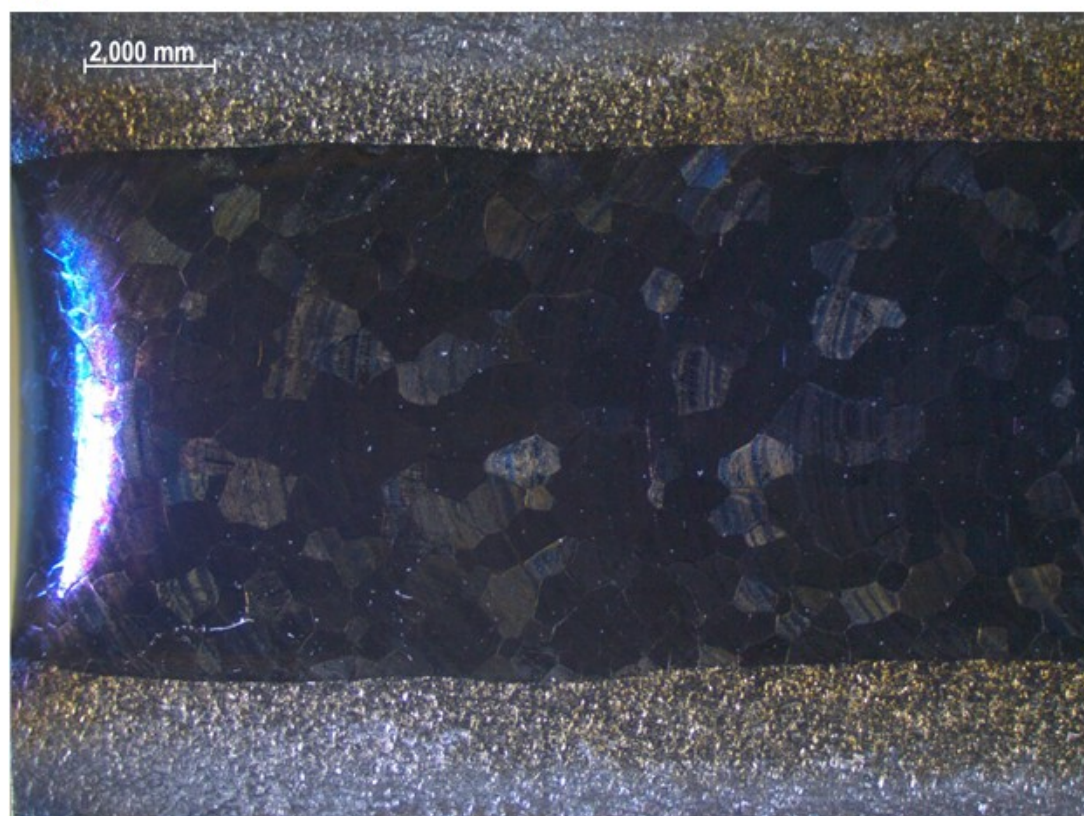
Na slici 30 moguće je uočiti prije spomenute nečistoće na površini, te njihovo otapanje nakon ispitivanja. Te nečistoće su vidljive po cijelome ZUT-u kao što se vidi i na slikama 32 i 33. Njihovo otapanje je najvjerojatnije prouzročilo neznatni gubitak težine nakon ispitivanja.



Slika 30. Izgled površine ZUT-a na lijevoj strani uzorka A2. (a) Prije ispitivanja. (b) Poslije ispitivanja.



a)



b)

Slika 31. Izgled navara uzorka A2. (a) Prije ispitivanja. (b) Poslije ispitivanja.

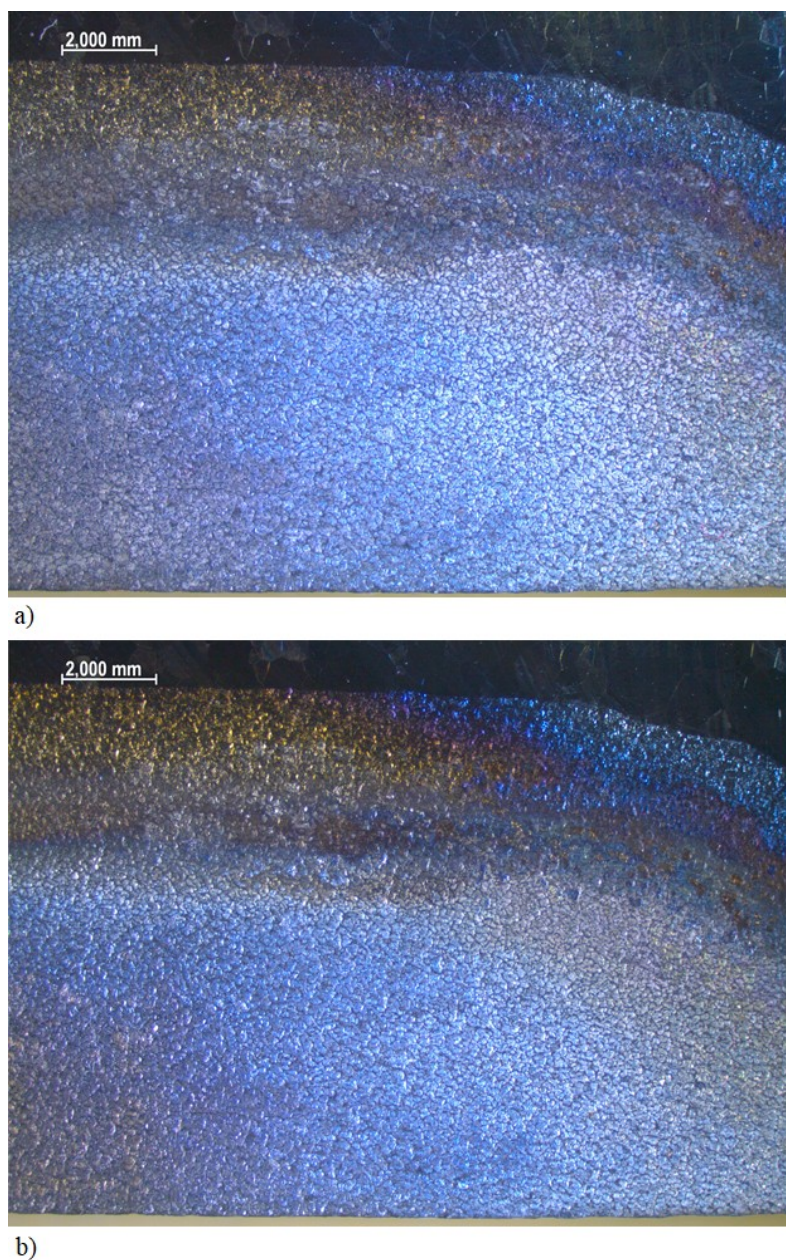


a)



b)

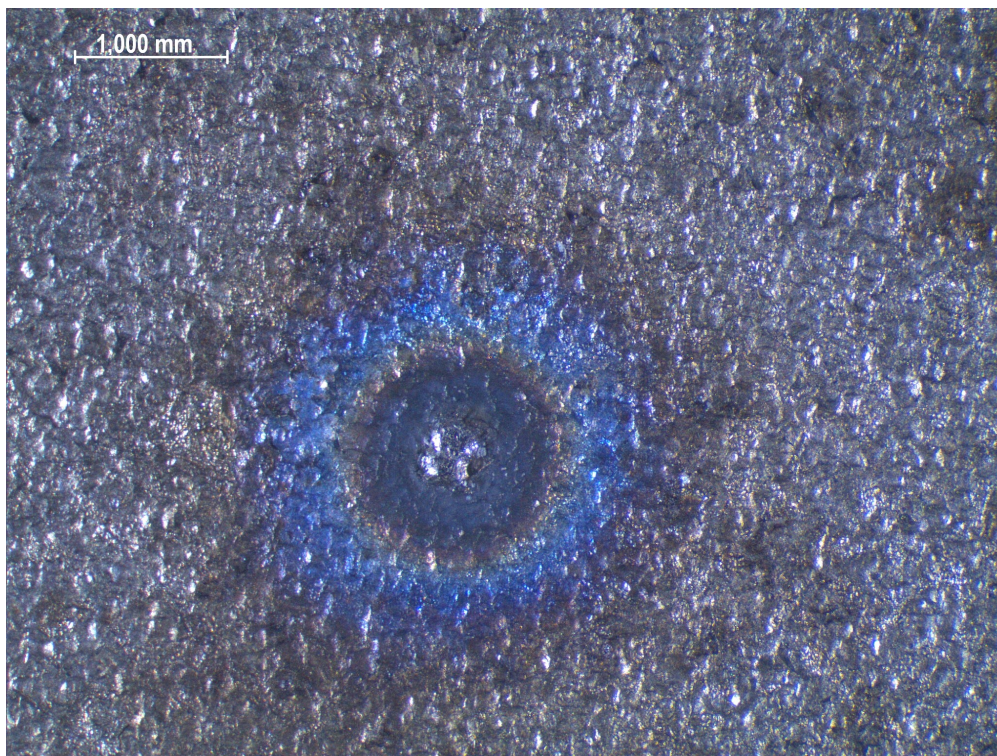
Slika 32. Izgled površine ZUT-a na desnoj strani uzorka A2. (a) Prije ispitivanja. (b) Poslije ispitivanja.



Slika 33. Izgled površine ZUT-a na desnoj strani uzorka A2. (a) Prije ispitivanja. (b) Poslije ispitivanja.

Iako na slikama 30, 32 i 33 moguće je lako primijetiti rupice nakon ispitivanja one nisu nastale kao uzrokom korozije već otapanja nečistoća. Na slici 31 ne vidi se nikakva razlika osim što je uzorak sjajniji. Kao što je ranije navedeno provedena su detaljna snimanja i razlike površine uzorka prije i poslije na ostalim snimljenim slikama veoma su slična ovim tu prikazanim slikama. Stereomikroskopskim ispitivanjem nije nađeno korozijsko oštećenje na navaru ili u ZUT-u.

Međutim uočen je početak korozije na suprotnoj površini od navara što se vidi na slici 34. Mogući razlog zašto je došlo do korozije je jer su uzorci bili na staklenim kuglicama koje su mogle simulirati procijep.



Slika 34. Korozija na suprotnoj površini od navara uzorka A2.

Uzorak B2.

Za razliku od uzorka A2 na uzorku B2 se slabije vidi razlika između prije i poslije ispitivanja. Sve slike koje prikazuju ZUT koje su snimljene ne pokazuju nikakvu promjenu i veoma su slične prikazanim slikama ZUT-a. Na slika 35 i 36 su prikazane područja ZUT-a na sredini uzorka B2.

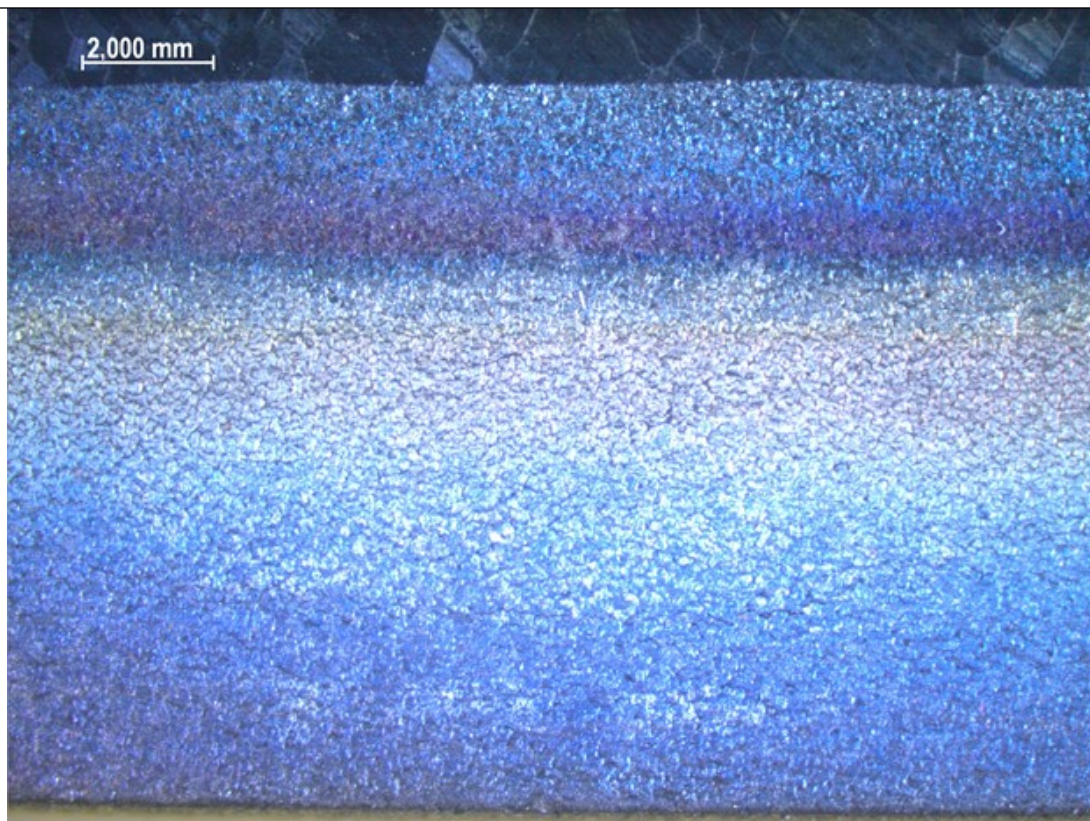


a)

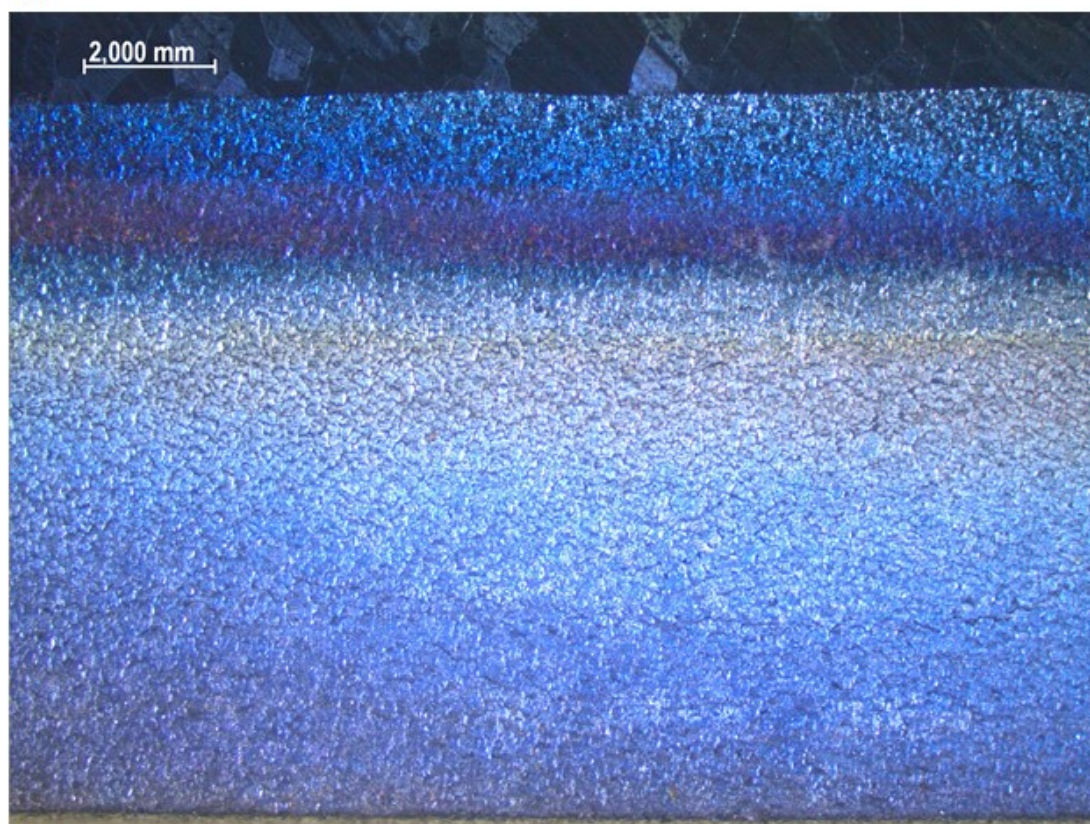


b)

Slika 35. Izgled površine ZUT-a na sredini uzorka B2. (a) Prije ispitivanja. (b) Poslije ispitivanja.



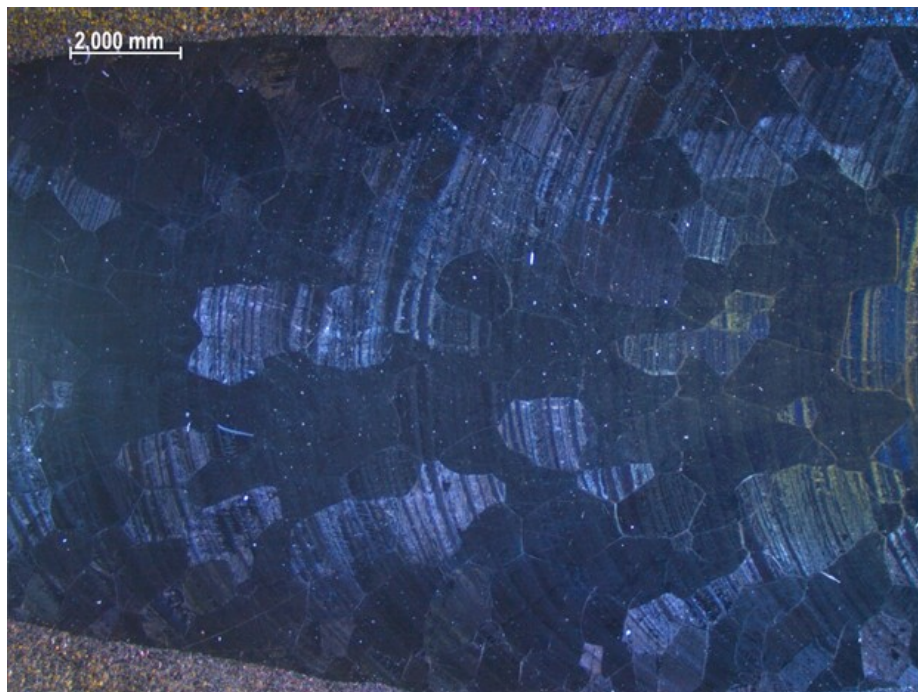
a)



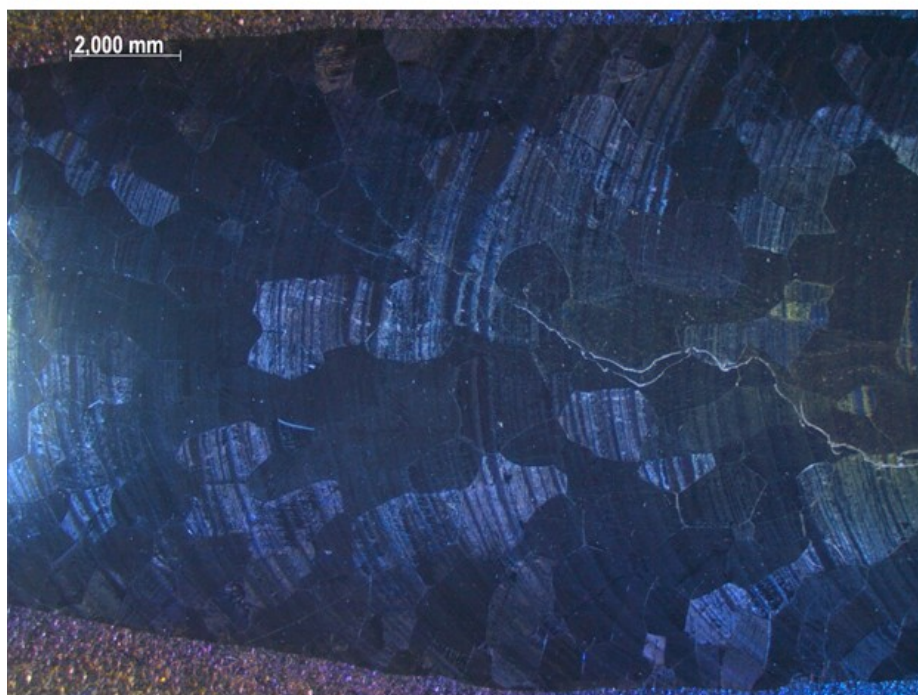
b)

Slika 36. Izgled površine ZUT-a na sredini uzorka B2. (a) Prije ispitivanja. (b) Poslije ispitivanja.

Na slikama 37 i 38 jasno se vidi linija koja donekle prati granice zrna. Nakon daljnjeg proučavanja ispostavilo se da je to ostatak soli koji je ostao nakon pranja i sušenja. Kao i na uzorku A2 tako i na B2 nije došlo do nikakvih promjena na metalu navara.

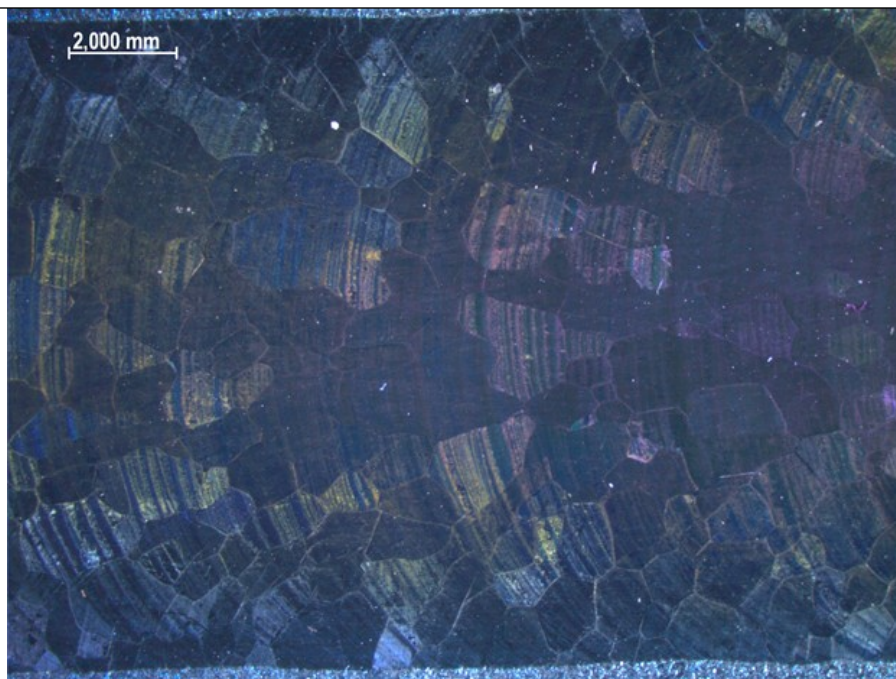


a)

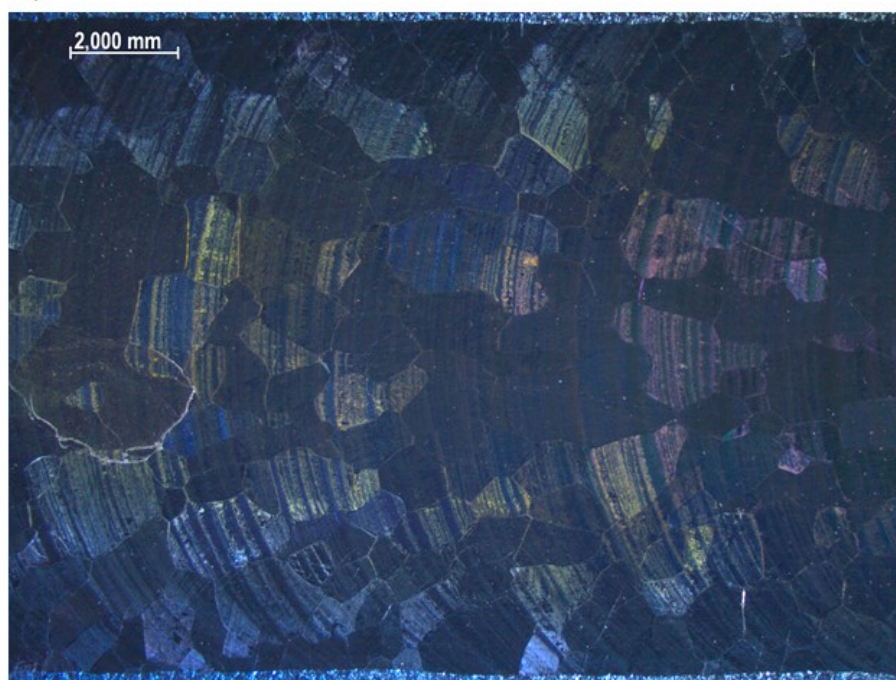


b)

Slika 37. Izgled navara na početku uzorka B2. (a) Prije ispitivanja. (b) Poslije ispitivanja.



a)

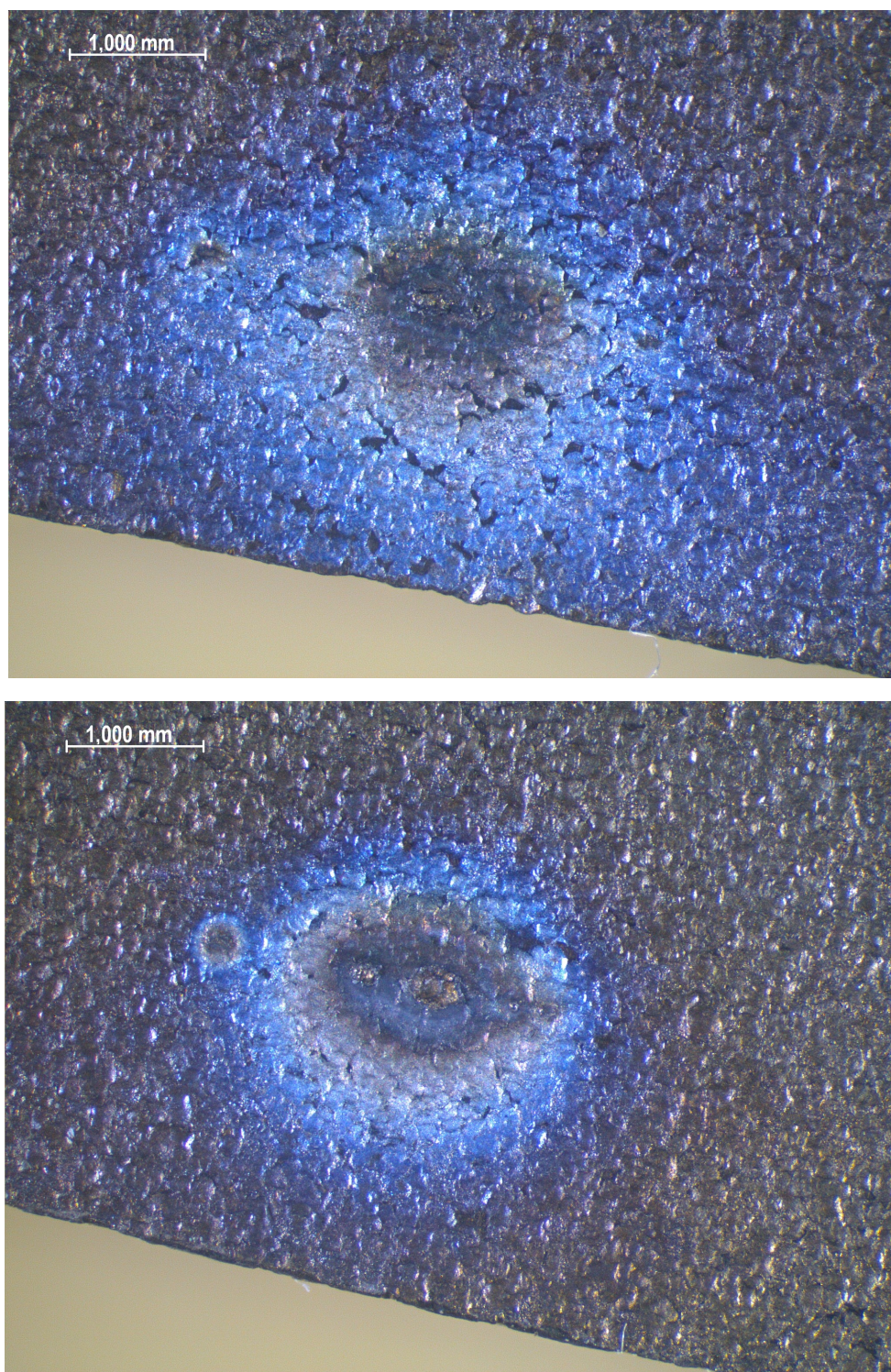


b)

Slika 38. Izgled navara na sredini uzorka B2. (a) Prije ispitivanja. (b) Poslije ispitivanja.

Kao i na uzorku A2 tako se i na uzorku B2 na suprotnoj površini od navara javila korozija prikazana na slici 39. Oba uzorka su ležala na kuglicama koje su mogle nenamjerno simulirati procijep te time izazvati koroziju u procijepu. Osim toga sami izgled oštećenja je karakterističnog oblika za tu vrstu korozije, te su prikazana 3 primjera nastanka. Iako ne

možemo biti sigurni da je to točno korozija u procijepu ovi rezultati nam daju dobar uvid u pogledu daljnjih istraživanja.



Slika 39. Korozijska oštećenja na suprotnoj površini od navara uzorka B2.

47. ZAKLJUČAK

U eksperimentalnom dijelu rada provedeno je korozijsko ispitivanje titanijevih uzoraka u ključajućoj 5% otopini natrijeva klorida. Ispitivanja su provedena na uzorcima tehničkog titanija razreda ASTM 1 sa navarom. Provedenim ispitivanjem utvrđeno je da navar nema utjecaj u smanjenju korozijske postojanosti. Na suprotnoj površini od navara ispitnih uzoraka došlo je do korozijskog oštećenja osnovnog metala.

Nakon provedenog ispitivanja vizualnom kontrolom nije uočeno nikakvo korozijsko oštećenje. Mjerenjem težine uočen je neznatan gubitak težine. Detaljnijim pregledom površine zavara i ZUT-a stereomikroskopom utvrđena je prvobitna sumnja da nije došlo do korozijskog oštećenja. Daljnjom inspekcijom ostalih površina uzoraka uočena su tri mjesta korozijskog oštećenja.

Unatoč lošem navaru, što je vidljivo poprimljenim bojama, nije došlo do korozijskoga oštećenja. Razlog zašto nije došlo do korozije leži u titanijevom oksidu. Stvaranje oksidnoga filma ne ovisi o mikrostrukturi i obliku kristalne rešetke osnovnog niti zavarenog/navarenog metala. Da bi došlo do korozije mora se ukloniti oksidni film. Uklanjanje oksidnog filma ovisi o mediju u kojem se nalazi uzorak, a ne zavaru/navaru. Korozijska oštećenja koja su uočena nalaze se na suprotnoj površini od navara uzoraka i najvjerojatnije su rezultat korozije u procijepu slučajno simulirane staklenim kuglicama.

Stoga moguće je zaključiti da je korozijska postojanost navara jednaka korozijskoj postojanosti osnovnoga metala. U pogledu daljnjih istraživanja preporučuje se ispitivanje korozije u procijepu osnovnog metala i metala zavara. Uz to preporučuje se i usporedno ispitivanje s duplex čelikom u primjeni gdje cijena nije važna.

LITERATURA

- [1] Matthew J. Donachie - Titanium A Technical Guide (2000), ASM international
- [2] Diplomski rad: Utjecaj zaštitnog plina pri TIG zavarivanju titanija, Matija Vukoja; Zagreb 2018
- [3] Čorić, D.: Posebni metalni materijali – III Dio, (digitalni udžbenik), Fakultet Strojarstva i Brodogradnje, Zagreb, 2017.
- [4] Filetin, T., Kovačićek, F., Indolf, J.: Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2009.
- [5] Lutjering G., Williams J.: Titanium (Engineering Materials and Processes), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [6] ASM Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, Volume 2, 1990.
- [7] Čorić, D.: Titan i njegove legure – svojstva i primjena, Poseban prilog časopisa „Zavarivanje“ br. 3/4 2017.
- [8] Veiga, C., Davim, J.P., Loureiro, A.J.R.: Properties and Applications of Titanium Alloys: A Brief Review, Reviews on advanced materials science, 2012.
- [9] (Advances in Metallic Alloys) Valentin N. Moiseyev-Titanium Alloys_ Russian Aircraft and Aerospace Applications-CRC Press (2005)
- [10] W. H. Kearns (eds.) - Welding Handbook_ Volume 4 Metals and Their Weldability-Macmillan Education UK (1983)
- [11] Leyens, C., Peters, M.: Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Njemačka, 2003
- [12] <http://www.ckworldwide.com> (preuzeto 10.2.2019.)
- [13] Oates, W., Saitta, A., .; Welding handbook – Volume 4: Materials and applications part 2, 8th edition, American Welding Society, SAD
- [14] Smith, S. L., Threadgill, P., Gittos, M.; Welding Titanium, A Designers and Users Handbook, World centre for materials joining technology, 1999, Velika Britanija
- [15] Steve Lampman (Eds.)-Weld Integrity and Performance - A Source Book Adapted from ASM International Handbooks, Conference Proceedings, and Technical Books-ASM International (1997)
- [16] Gojić M.: Površinska obrada materijala, Metalurški fakultet, 2010.

- [17] (Engineering Materials) Prof. Dr. Donald M. Brunette, Prof. Dr. Pentti Tengvall, Dr. Marcus Textor, Prof. Dr. Peter Thomsen (auth.)-Titanium in Medicine_ Material Science, Surface Science, Engineering
- [18] Horvat, M., Kondić, V., Brezovečki, D.: Teorijske i praktične osnove TIG postupka zavarivanja, Technical journal 8, 4(2014), 425-432
- [19] Garašić, I., Kožuh, Z.: Priručnik iz kolegija strojevi i oprema za zavarivanje, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.
- [20] <http://www.millerwelds.com/resources/article-library/tig-it-how-a-tig-welder-works-and-when-to-tig-weld> (preuzeto 10.2.2019.)
- [21] O'Brien, R. L.; Welding handbook – Volume 2: Welding processes, American Welding Society, SAD
- [22] - ASM Metals HandBook Vol. 13B – Corrosion Materials
- [23] Corrosion Tests and Standards, Application and Interpretation, 2nd Edition
- [24] Evert D. D. Durning - Corrosion Atlas-Elsevier (2018)
- [25] <http://xrfinstrument.com/olympus-delta-premium-handheld-xrf.html>, (preuzeto 16.02.2019.)
- [26] <http://www.probus.hr/laboratorijske-vage/analiticke-vage/laboratorijska-vaga-aln-220-detaji.html> (preuzeto 16.2.2019)

PRILOZI

I. CD-R disc

II. Tehnička dokumentacija